

Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына

# НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Учебник





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына

# НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве учебника для студентов вуза,  
обучающихся по программе бакалавриата  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2020

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73-1  
С794

*Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году*

Редакционная коллегия серии:  
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,  
кандидат химических наук *А. Б. Даринцева*,  
*И. Ю. Плотникова* (ответственный секретарь серии)

Под общей редакцией *В. Ф. Маркова*

Рецензенты:  
кафедра управления в кризисных ситуациях  
Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России  
(начальник кафедры кандидат технических наук, доцент,  
полковник внутренней службы *А. О. Осипчук*);  
*М. Г. Зуев*, доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Института химии твердого тела УрО РАН

**Степановских, Е. И.**

С794      Неравновесные явления в химических процессах : учебник / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына ; под общей редакцией В. Ф. Маркова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 264 с. : ил. — (Учебник УрФУ). — Библиография: с. 261–263. — 150 экз. — ISBN 978-5-7996-2943-4. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-2943-4

В учебнике рассматриваются характеристики и закономерности неравновесных процессов, а также теоретические вопросы термодинамики электрохимических систем, кинетики простых, сложных и каталитических реакций. Материал учебника можно использовать при выполнении расчетных работ, подготовке к лабораторному практикуму и контрольным мероприятиям.

Для студентов, изучающих дисциплину «Неравновесные явления в сложных химических процессах».

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73-1

*На обложке:*  
рисунок Е. И. Степановских

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
<b>1. Общая характеристика равновесных и неравновесных процессов.....</b>	<b>9</b>
1.1. Основные понятия.....	9
1.2. Интенсивные и экстенсивные свойства системы.....	11
1.3. Локальное равновесие и фундаментальное уравнение Гиббса.....	13
1.4. Второе начало термодинамики для открытых систем.....	15
1.5. Изменение энтропии в обратимом процессе.....	17
1.5.1. Изменение энтропии в адиабатическом процессе.....	17
1.5.2. Изменение энтропии в изотермическом процессе.....	17
1.5.3. Изменение энтропии при фазовом превращении.....	17
1.5.4. Изменение энтропии при обратимом изобарическом (или изохорном) процессе изменения температуры.....	18
1.5.5. Изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении давления и температуры.....	19
1.5.6. Изменение энтропии при образовании раствора.....	20
1.5.7. Изменение энтропии при процессах в конденсированных фазах.....	21
1.6. Методы расчета изменения энтропии в неравновесных процессах.....	23
1.6.1. Изменение энтропии при химической реакции.....	24
1.6.2. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции по справочным данным.....	28
1.7. Изменение энтропии при других неравновесных процессах.....	29
1.7.1. Изменение энтропии при теплопроводности.....	29
1.7.2. Изменение энтропии при расширении газа.....	29
1.7.3. Изменение энтропии при диффузии.....	29
Вопросы для самоконтроля.....	30

<b>2. Равновесные и неравновесные явления в электрохимических системах</b>	32
2.1. Общие понятия об электрохимических системах	32
2.2. Растворы электролитов и их свойства	35
2.3. Перенос тока в растворах электролитов	38
2.3.1. Характеристики переноса тока	38
2.3.2. Зависимость электропроводности растворов электролитов от различных факторов	45
2.3.3. Влияние сольватации и напряженности электрического поля на электропроводность растворов	47
2.4. Кондуктометрический метод анализа	49
2.4.1. Определение концентрации раствора	49
2.4.2. Уравнения кривой кондуктометрического титрования сильной кислоты щелочью	50
2.4.3. Уравнения кривой кондуктометрического титрования слабой кислоты щелочью	53
2.4.4. Вид кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью	54
2.4.5. Определение констант ионизации кондуктометрическим методом	56
2.4.6. Использование кондуктометрии для решения обратной задачи кинетики	58
Вопросы для самоконтроля	62
<b>3. Термодинамика электрохимических систем</b>	63
3.1. Условие равновесия фаз в электрохимической системе	63
3.2. Обратимые электроды и гальванические элементы	64
3.3. Возникновение межфазного скачка потенциалов в электрохимических системах	67
3.4. Электродный потенциал	74
3.5. Влияние различных факторов на электродный потенциал	77
3.6. Вычисление ЭДС гальванического элемента	78
3.7. Классификация электродов. Применение метода ЭДС	80
Вопросы для самоконтроля	81
<b>4. Кинетика простых химических реакций</b>	83
4.1. Основные понятия химической кинетики	83
4.2. Скорость химической реакции	85
4.3. Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ	87
4.4. Кинетическое уравнение	88
4.5. Кинетическая кривая	90
4.6. Односторонние реакции первого порядка	93
4.7. Прямая и обратная задачи химической кинетики	95
4.8. Дифференциальные кинетические уравнения реакции других порядков	96
4.8.1. Дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакции второго порядка, в которой участвуют разные по природе вещества с разной концентрацией	96

4.8.2. Реакции второго порядка, кинетические уравнения которых имеют другой вид.....	98
4.8.3. Единое кинетическое интегральное уравнение для всех случаев химических реакций.....	100
4.9. Методика эксперимента по определению частных порядков реакции.....	101
4.9.1. Дифференциальный метод определения порядка реакции.....	101
4.9.2. Использование интегральных кинетических уравнений для определения частного порядка реакции.....	102
4.10. Кинетика реакций в открытых системах.....	104
4.11. Зависимость скорости реакции от температуры.....	109
4.11.1. Вывод уравнения Аррениуса.....	111
4.11.2. Определение энергии активации.....	112
4.12. Влияние природы растворителя на скорость реакции.....	114
4.13. Гомолитические и гетеролитические реакции.....	117
4.14. Экспериментальные методы изучения кинетических закономерностей.....	120
4.14.1. Химические методы получения кинетических кривых.....	120
4.14.2. Использование фотоколориметрии.....	123
4.14.3. Использование поляриметрии.....	126
Вопросы для самоконтроля.....	129
<b>5. Кинетика сложных реакций.....</b>	<b>131</b>
5.1. Обратимые реакции первого порядка.....	131
5.2. Быстрые реакции и релаксационный метод.....	134
5.3. Параллельные реакции.....	136
5.4. Последовательные реакции.....	138
5.5. Квазистационарный режим.....	142
5.6. Автокаталитические реакции.....	143
5.7. Особенности гетерогенных реакций.....	147
5.7.1. Кинетика процессов, контролируемых диффузией.....	148
5.7.2. Кинетика процессов, контролируемых адсорбцией.....	151
5.8. Цепные реакции.....	156
5.8.1. Кинетические закономерности цепных реакций.....	156
5.8.2. Предельные явления в цепных реакциях.....	162
5.9. Фотохимические реакции.....	167
5.10. Периодические реакции.....	176
5.11. Топохимические реакции.....	187
5.12. Теории химической кинетики.....	196
5.12.1. Теория активных столкновений для бимолекулярной реакции.....	196
5.12.2. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей).....	197
Вопросы для самоконтроля.....	200
<b>6. Катализ.....</b>	<b>202</b>
6.1. Общие сведения о катализе и главные принципы каталитического действия.....	202

6.2. Общие характеристики каталитических реакций.....	206
6.3. Стадийный (раздельный) механизм гомогенной каталитической реакции.....	208
6.4. Слитный механизм каталитической реакции.....	210
6.5. Взаимодействие реагентов с катализатором и принципы каталитического действия.....	211
6.6. Межфазный катализ.....	212
6.7. Кислотно-основный катализ.....	213
6.7.1. Специфический кислотный катализ.....	213
6.7.2. Общий кислотный катализ.....	214
6.7.3. Специфический основной катализ.....	215
6.7.4. Общий основной катализ.....	216
6.8. Гетерогенный катализ.....	216
6.8.1. Стадии гетерогенного катализа.....	216
6.8.2. Теории гетерогенного катализа.....	217
Вопросы для самоконтроля.....	219
<b>7. Современная теория неравновесных процессов.....</b>	<b>220</b>
7.1. Причины изменения энтропии в неравновесных процессах.....	220
7.2. Особенности описания неравновесных процессов.....	221
7.3. Функция диссипации и термодинамический поток.....	222
7.4. Связь между обобщенными потоками и обобщенными силами.....	226
7.5. Феноменологический коэффициент в процессе переноса электрического тока.....	227
7.6. Феноменологический коэффициент при теплопроводности.....	228
7.7. Феноменологический коэффициент при диффузии.....	230
7.8. Феноменологический коэффициент при химической реакции.....	232
7.9. Сопряжение неравновесных процессов.....	235
7.9.1. Перекрестные явления.....	235
7.9.2. Химическое сродство реакции.....	237
7.9.3. Энергия Гиббса — критерий химического равновесия.....	238
7.9.4. Вычисление энергии Гиббса.....	240
7.9.5. Методы расчета изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции.....	244
7.9.6. Примеры вычислений, позволяющих определить наиболее вероятную реакцию.....	247
7.9.7. Протекание реакции с положительным значением энергии Гиббса. Сопряженные реакции.....	249
7.9.8. Примеры сопряженных реакций.....	253
7.9.9. Энергетическое сопряжение.....	257
Вопросы для самоконтроля.....	258
<b>Библиографические ссылки.....</b>	<b>260</b>
<b>Список рекомендуемых ресурсов.....</b>	<b>261</b>



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вашему вниманию учебник по дисциплине «Неравновесные явления в сложных химических процессах» предназначен для студентов, обучающихся по программе бакалавриата. Учебник создан на основе лекций, которые авторы в течение уже многих лет читают студентам химико-технологического института УрФУ. Общение со студентами, их постоянные вопросы, их интерес оказали влияние на отбор материала и стиль его изложения.

С одной стороны, невозможно определить, в чем отличие этой книги от других учебников, так как других учебников по этой дисциплине просто нет. С другой стороны, теоретический материал, лежащий в основе курса, можно фрагментарно найти в разных учебниках по физической химии. Главная особенность данной книги в том, что необходимый для изучения дисциплины материал представлен в одном месте в сжатом виде.

Учебное издание предназначено для самостоятельной работы студентов при изучении указанной дисциплины. Однако оно будет полезным и для самостоятельной работы студентов при изучении других физико-химических дисциплин. Учебник разработан для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 «Биотехнология».

Книга состоит из семи глав. В первой главе дается теория, рассматривающая основные отличия равновесных и неравновесных процессов. Далее в соответствии с рабочей программой курса представлены теоретические материалы, касающиеся равновесных и неравновесных процессов в растворах электроли-

тов (глава 2), термодинамики электрохимических систем (глава 3), кинетики простых реакций (глава 4), кинетики сложных реакций (глава 5), кинетики каталитических реакций (глава 6). Издание завершается главой 7, в которой анализируются современные взгляды на характеристики и закономерности неравновесных процессов.

Каждый автор внес свой вклад в создание этой книги, используя опыт работы со студентами. Так, были совместно определены трудные для студентов разделы теоретического материала, выявлены моменты, на которые обязательно нужно обратить внимание при изложении дисциплины.

Учебник может быть полезным при подготовке и к текущим контрольным мероприятиям, и к промежуточному контролю — экзамену. В конце каждой главы приведен список вопросов для самоконтроля. Издание актуально, так как в последнее время преподавателям очень часто приходится сталкиваться с тем, что многие понятия, которые студенты должны знать из предыдущих курсов, известны им только по названию.

Следует отметить, что теоретический материал, представленный в учебнике, существенно шире, чем читаемые по курсу лекции. Учебник составлен на основе многочисленных современных литературных источников. Это позволит студентам углубить и расширить свои знания по дисциплине, успешно пройти мероприятия текущей аттестации и хорошо подготовиться к промежуточной аттестации.

# 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. Основные понятия

Равновесными называются такие процессы, которые протекают бесконечно медленно через совокупность равновесных состояний системы. Поэтому можно утверждать, что в каждый момент система находится в состоянии равновесия (хотя протекает процесс). Можно также сказать, что в случае равновесного процесса силы действия на систему уравниваются силами противодействия со стороны системы. Причем если изменить знак силы на противоположный, то начнется обратный процесс. Получается, что равновесный процесс относится к двусторонним процессам.

Также считается, что в случае равновесного процесса совершаемая системой работа максимальна. Для иллюстрации этого высказывания обычно приводится пример с идеальным газом, находящимся в сосуде (объем  $V$ ) под поршнем, на котором расположены гири. Если постепенно уменьшать вес этих гирек ( $p$ ), каждый раз снимая с поршня некоторое конечное их количество, то линия перехода системы из одного состояния в другое будет иметь вид ломаной линии (рис. 1.1). Работа, совершаемая системой при таком изменении давления, будет равна площади рисунка под этой ломаной линией.

Если же уменьшать давление на поршень за счет бесконечно малых количеств уменьшения давления  $dp$ , то линия перехода системы из начального состояния в конечное будет иметь вид штриховой линии и работа, совершаемая

системой, в этом случае будет максимальной (рис. 1.1).

К разновидностям равновесных процессов относятся термодинамически обратимые процессы. Эти процессы протекают бесконечно медленно, через одну и ту же непрерывную последовательность состояний равновесия в обоих направлениях. После возвращения системы в первоначальное состояние ни в окружающей среде, ни в самой системе не остается никаких изменений. В большинстве случаев понятия равновесного процесса и обратимого процесса совпадают.

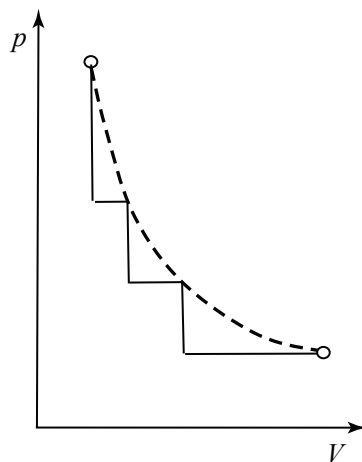


Рис. 1.1. Работа равновесного и неравновесного процессов

Неравновесные процессы — реально наблюдаемые в опыте процессы, которые протекают не с бесконечно малой, а с конечной скоростью. Это обусловлено конечной разностью в силах, действующих на систему: например, существенным различием между системой и внешней средой в показателях давления и температуры. В этом случае если мы прекратим внешнее воздействие, то процесс сам по себе не прекратится. Так, если воздействие было в виде температуры, то нагревание будет распространяться в глубь системы до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, например, пока температура в разных частях системы не станет одинаковой. Отсюда можно сделать вывод о том, что неравновесный процесс является односторонним.

Работа, совершаемая системой в этом процессе, меньше, чем в равновесном, так как часть энергии тратится на преодоление различного рода сопротивлений и превращается в бесполезную теплоту.

Неравновесные процессы — это процессы, включающие неравновесные состояния. Примеры неравновесных процессов:

- процесс установления равновесия в системе, находившейся ранее в неравновесном состоянии;
- химическая реакция;
- диффузия;
- теплопроводность;
- перенос электрического тока в растворах электролитов;
- переход системы из одного неравновесного состояния в другое под влиянием внешних возмущений.

Неравновесные процессы являются необратимыми процессами, связанными с производством энтропии.

Классическая термодинамика изучает термодинамические (обратимые) процессы. Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, которые указывают возможное направление этих процессов. Неравновесным процессам посвящена особая термодинамика — термодинамика неравновесных процессов. Главная задача этой термодинамики заключается в количественном изучении неравновесных процессов, в частности в определении их скоростей в зависимости от внешних условий. Системы, в которых протекают неравновесные процессы, рассматриваются как непрерывные среды, а их параметры состояния — как полевые переменные, т. е. непрерывные функции координат и времени. Обязательным параметром неравновесной термодинамики является время.

Для макроскопического описания неравновесных процессов применяют следующий метод: систему представляют состоящей из элементарных объемов, которые все же настолько велики, что содержат очень большое число молекул. Термодинамическое состояние каждого выделенного элементарного объема характеризуется температурой, давлением и другими параметрами, применяемыми в термодинамике равновесных процессов, но зависящими от координат и времени. Например, принимается, что энтропия элементарного объема (локальная энтропия) является такой же функцией от внутренней энергии, удельного объема и концентрации, как и в состоянии полного равновесия, и, следовательно, для нее справедливы обычные термодинамические равенства. Количественное описание неравновесных процессов при таком методе заключается в составлении уравнений баланса для элементарных объемов на основе законов сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнения баланса энтропии и феноменологических уравнений рассматриваемых процессов.

Создание основ неравновесной термодинамики связано с именами выдающихся ученых, лауреатов Нобелевской премии — норвежца Ларса Онзагера и бельгийца русского происхождения Ильи Романовича Пригожина.

## 1.2. Интенсивные и экстенсивные свойства системы

Все свойства системы принято подразделять на два больших класса: класс интенсивных свойств и класс экстенсивных свойств.

Впервые на разницу между свойствами вещества указал знаменитый немецкий естествоиспытатель и философ Георг Гегель. Он заметил, что при

измерении величины некоторых свойств веществ используются подобные же свойства: например *масса* измеряется гирями определенной *массы*. Для измерения величины других свойств, например температуры, требуется применение приборов, в которых изменяется какое-либо другое свойство. Так, в спиртовом термометре изменяется объем спирта. Анализируя общие признаки, присущие разным классам свойств, можно установить, что используемая в первом примере масса обладает свойством аддитивности: масса системы, состоящая из нескольких частей, будет равна сумме масс всех частей системы. А вот температура системы, части которой имеют разную температуру, не может быть найдена суммированием всех температур, тут нужно использовать уравнение теплового баланса.

Свойства системы делятся на *интенсивные* и *экстенсивные*. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Общее экстенсивное свойство всей системы будет равно сумме экстенсивных свойств частей системы, т. е. можно говорить о наличии признака аддитивности. Примеры экстенсивных свойств: масса, объем, общая теплоемкость, число молей, внутренняя энергия, энтропия. Обычно экстенсивное свойство обозначается буквой  $E$ .

Интенсивное свойство не зависит от массы системы и обозначается буквой  $I$ . Примеры интенсивных свойств: температура, давление, концентрация, удельная и мольная теплоемкость и т. д.

Отношение двух любых экстенсивных свойств является интенсивным свойством, например, мольная доля, плотность массы.

На основе экстенсивных и интенсивных свойств осуществляется классификация систем. Однородной системой называется система, в которой интенсивные свойства равномерно распределены по всему пространству, занимаемому системой; зависимость какого-либо интенсивного свойства  $I$  от расстояния  $r$  представлена на рис. 1.2, *а*.

Понятие «однородная система» справедливо и для неравновесных систем. Также используются понятия «непрерывная система» (рис. 1.2, *б*) и «прерывная система» (рис. 1.2, *в*).

В курсе физической химии встречаются и такие термины, как «система термически однородна» и «система барически однородна». Понятно, что в этих случаях речь идет о постоянстве температуры (первый вариант) или давления (второй пример) во всех частях системы.

В зависимости от изменения параметров состояния с течением времени выделяют класс стационарных и класс нестационарных состояний.

Если все свойства системы сохраняют свои значения с течением времени, то состояние является стационарным. Изменение во времени хотя бы одного из свойств системы показывает, что состояние системы нестационарно.

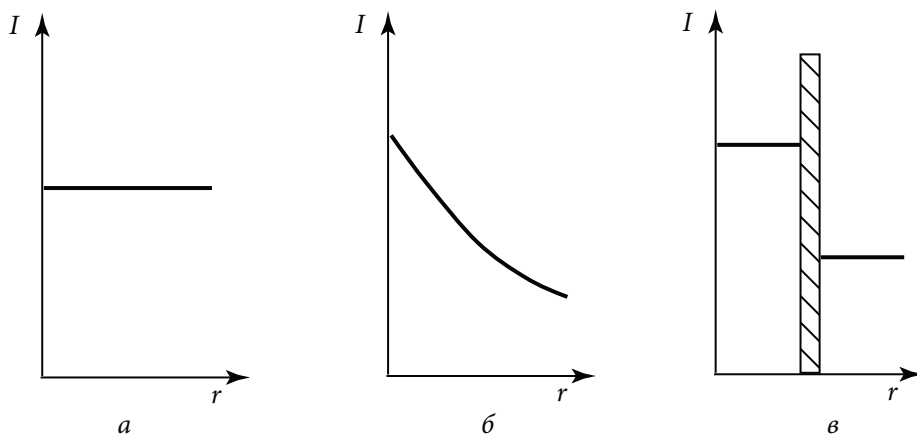


Рис. 1.2. Виды систем:

$a$  — однородная;  $b$  — непрерывная;  $v$  — прерывная

В зависимости от возможности самопроизвольного изменения свойств выделяют класс равновесных и класс неравновесных состояний. Первый из классов охватывает состояния, при которых система лишена способности к самопроизвольному (т. е. без воздействия извне) изменению своих свойств, а второй — состояния, при которых система обладает такой способностью.

### 1.3. Локальное равновесие и фундаментальное уравнение Гиббса

В настоящее время доказано, что очень важным является понятие *локального равновесия*. Какая-либо термодинамическая система может и не находиться в состоянии равновесия, но если интенсивные свойства, такие как температура и давление, определены в любом элементарном объеме, а экстенсивные переменные, такие как энтропия и внутренняя энергия, заменены на их плотности, то состояние неравновесной в целом системы можно термодинамически описать.

Следует отметить, что элементарный объем — это физически бесконечно малый объем. Что касается объема, то это величина также очень малого размера (например,  $10^{-8} \text{ см}^3$ ), но по отношению к ней можно использовать статистические понятия и определять состояние системы с помощью макроскопических величин, например, температуры. Действительно, в указанном объеме находится довольно большое число молекул —  $10^{11}$ , поэтому можно говорить о температуре такого объема. В гипотезе локального равновесия термодинамические переменные рассматриваются как функции положения в пространстве

и времени. В случае неравновесных процессов термодинамическое равновесие можно рассматривать только в бесконечно малых частях системы, но наличие такого локального термодинамического равновесия приводит к важному выводу: можно применять любые равновесные соотношения (законы) в заданной точке неравновесной сплошной среды.

В разделе, касающемся основных уравнений классической (равновесной) термодинамики, рассматривается материал о фундаментальном уравнении Гиббса. Это уравнение можно выразить относительно разных термодинамических функций, но чаще всего его записывают относительно внутренней энергии:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k,$$

где  $U$  — внутренняя энергия;  $T$  — абсолютная температура;  $S$  — энтропия;  $V$  — объем системы;  $\mu_k$  и  $n_k$  — химический потенциал и число молей компонента  $k$ .

Это фундаментальное уравнение Гиббса можно записать также относительно энтропии:

$$TdS = dU + pdV - \sum_k \mu_k dn_k.$$

При анализе неравновесных процессов принято фундаментальное уравнение Гиббса записывать в локальном виде (в расчете на единицу массы системы или на единицу объема системы). Рассмотрим фундаментальное уравнение Гиббса в расчете на единицу объема. Анализируя последнее уравнение, можно отметить, что все экстенсивные величины, имеющиеся в нем ( $S$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $n_k$ ), относятся ко всей системе, а необходимо получить выражения для дифференциала энтропии единицы объема.

Учтем соотношения для любой экстенсивной величины  $E$ , возникающие при дифференцировании плотности этой величины  $d(E/V)$ :

$$d\left(\frac{E}{V}\right) = \frac{dE}{V} - E \frac{dV}{V^2}.$$

В дальнейшем преобразовании будет удобно использовать это выражение в виде

$$\frac{dE}{V} = de + E \frac{dV}{V^2},$$

где  $e$  — это экстенсивное свойство, отнесенное к единице объема, т. е. плотность экстенсивного свойства.



Теперь фундаментальное уравнение Гиббса, записанное относительно энтропии, преобразуем следующим образом:

$$T \frac{dS}{V} = \frac{dU}{V} + p \frac{dV}{V} - \sum_k \mu_k \frac{dn_k}{V},$$

и заменим величины  $\frac{dE}{V}$  на соответствующие им выражения:

$$T \left( ds + \frac{S}{V^2} dV \right) = \left( du + \frac{U}{V^2} dV \right) + p \frac{dV}{V} - \sum_k \mu_k \left( dc_k + \frac{n_k}{V^2} dV \right).$$

Дальнейшее преобразование приводит к следующему выражению:

$$Tds = du - \sum_k \mu_k c_k + \frac{dV}{V^2} \left( U + pV - TS - \sum_k \mu_k n_k \right).$$

Проводя далее анализ выражения, стоящего в скобках, и учитывая, что, с одной стороны, по определению  $U + pV - TS = G$ , а, с другой стороны, по уравнению Гиббса — Дюгема  $G = \sum_k \mu_k n_k$ , приходим к выводу, что выражение в скобках равно нулю. Следовательно, фундаментальное уравнение Гиббса будет иметь вид:

$$Tds = du - \sum_k \mu_k c_k.$$

Видно, что это уравнение в отличие от фундаментального уравнения Гиббса в классической (равновесной) термодинамике записано через плотности экстенсивных величин.

## 1.4. Второе начало термодинамики для открытых систем

Рассмотрим второе начало термодинамики для любых систем, включая и открытые системы. Изменение энтропии открытой системы может происходить либо за счет протекания внутренних необратимых процессов внутри самой системы ( $d_i S$ ), либо за счет процессов обмена системы с внешней средой ( $d_e S$ ).

Для систем, рассматриваемых в химии, изменение  $d_i S$  может быть вызвано, например, протеканием химической реакции внутри системы, а изменение  $d_e S$  — подводом или отводом из системы как теплоты, так и реагентов и продуктов.

В термодинамике неравновесных процессов постулируется, что составляющие  $d_i S$  и  $d_e S$  являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы равно их сумме:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1.1)$$

Если в системе протекают только термически обратимые изменения, то  $d_i S = 0$ . При наличии необратимых изменений  $d_i S > 0$ . После того как общее изменение энтропии представили в виде такой суммы, нужно найти явные способы выражения каждого из вкладов в этом разложении через экспериментально определяемые величины.

Для изолированных систем  $d_e S = 0$ , и уравнение переходит к следующему виду:

$$dS = d_e S + d_i S = d_i S \geq 0,$$

т. е. к классической формулировке второго начала термодинамики для изолированных систем.

Следует отметить, что Р. Клаузиусом помимо основополагающего понятия «энтропия» было введено такое понятие, как «некомпенсированная теплота». Если использовать это понятие, то выражение второго закона термодинамики можно записать в следующем виде:

$$dS \geq \frac{dQ}{T},$$

где знак равенства относится к равновесным процессам, а неравенство характеризует неравновесные процессы.

Это неравенство удобно переписать в виде

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}, \quad (1.2)$$

где  $dQ'$  — некомпенсированная теплота, которая равна нулю в равновесном процессе и больше нуля в неравновесном. То есть  $dQ' \geq 0$ .

Сравнение (1.1) и (1.2) приводит к следующим соотношениям:

$$d_e S = \frac{dQ}{T};$$

$$d_i S = \frac{dQ'}{T};$$

$$dQ' = T d_i S.$$

По своему физическому смыслу некомпенсированная теплота  $dQ'$  связана с возникновением энтропии в системе вследствие протекания в ней неравновесных процессов ( $d_i S$ ).

Любой неравновесный процесс в системе: смешение газов, самопроизвольное распрямление сжатой пружины, химическая реакция — ведет к увеличению беспорядочности молекулярного состояния системы. Количественно это выражается в росте термодинамической вероятности состояния системы и в увеличении энтропии.

### 1.5. Изменение энтропии в обратимом процессе

Как известно, энтропию нельзя экспериментально найти, но ее изменение при переходе какой-либо системы из состояния 1 в состояние 2 можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

В каждом конкретном случае необходимо определить изменение теплоты и проинтегрировать полученное выражение.

#### 1.5.1. Изменение энтропии в адиабатическом процессе

В таких условиях по определению  $dQ = 0$ , а значит, и изменение энтропии тоже равно нулю. Часто адиабатический процесс называют изоэнтропийным процессом.

#### 1.5.2. Изменение энтропии в изотермическом процессе

Если рассмотреть изотермическое расширение идеального газа, то получим формулу для расчета изменения энтропии всей системы:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

К изотермическим процессам также относятся все процессы фазовых превращений (они, правда, еще и изобарические процессы, так как постоянство температуры и давления во всех фазах — это условие фазового равновесия).

#### 1.5.3. Изменение энтропии при фазовом превращении

Фазовые превращения (испарение, плавление, возгонка и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления, это равновесные процессы.

Они возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на проведение фазового превращения.

При постоянном давлении, например, при испарении, изменение энтропии можно вычислить по формуле

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}},$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  — энтальпия испарения, Дж;  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения, К.

Для плавления справедлива следующая формула:  $\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$ , а для возгонки — формула

$$\Delta S_{\text{возг}} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T_{\text{возг}}}.$$

#### **1.5.4. Изменение энтропии при обратимом изобарическом (или изохорном) процессе изменения температуры**

Если провести преобразования в выражении

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T},$$

то можно получить способ вычисления энтропии в изобарном процессе.

Действительно, разделение переменных приводит к уравнению вида

$$S_{(p, T_2)} - S_{(p, T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT,$$

где  $C_p$  — изобарная теплоемкость системы, Дж/К.

Если теплоемкость вещества в интервале температур  $T_1 - T_2$  не зависит от температуры, то после интегрирования имеем

$$S_{(p, T_2)} - S_{(p, T_1)} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Если теплоемкость зависит от температуры, то при интегрировании получим более сложную зависимость. Для мольной изобарной теплоемкости обычно используют зависимость теплоемкости от температуры в виде так называемого температурного ряда:

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где  $a, b, c, c'$  — подгоночные коэффициенты, найденные опытным путем. Их значения приводятся в справочной литературе. Подстановка выражения температурной зависимости изобарной теплоемкости в уравнение для вычисления энтропии приводит к окончательному выражению:

$$\begin{aligned} S_{(p, T_2)} - S_{(p, T_1)} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

Понятно, что если процесс проводится при постоянном объеме, то нужно будет воспользоваться не изобарной, а изохорной теплоемкостью, и общая формула расчета будет иметь вид:

$$S_{(v, T_2)} - S_{(v, T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT.$$

### 1.5.5. Изменение энтропии идеального газа

#### при одновременном изменении давления и температуры

Найдем изменение мольной энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 ( $p_1, T_1$ ) в состояние 2 ( $p_2, T_2$ ). Энтропия относится к функциям состояния, следовательно, ее полное изменение можно рассчитать, разбив весь путь на два отрезка  $l_1$  и  $l_2$  (рис. 1.3).

Это изменение находится следующим образом:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{l_1} dS + \int_{l_2} dS.$$

В случае идеального газа это выражение упрощается. Так как в системе энтропия зависит и от температуры и от давления, то полный дифференциал ее можно выразить так:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp.$$

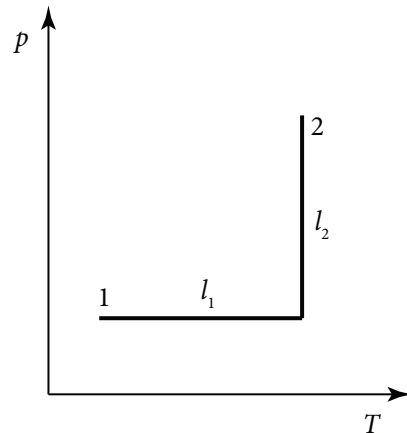


Рис. 1.3. Вычисление изменения энтропии

Первую частную производную справа можно найти из определительного выражения для изобарной теплоемкости:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Для нахождения второй частной производной справа, т. е. частной производной энтропии по давлению в условиях постоянства температуры, воспользуемся соотношением взаимности (соотношением Максвелла), согласно которому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Если рассматриваемая система — это идеальный газ, то выражение для расчета изменения энтропии в процессе, в котором одновременно изменяется и температура и давление, можно записать следующим образом:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{nR}{p}\right) dp.$$

Если молярная теплоемкость идеального газа вида  $k$  зависит от температуры согласно температурному ряду  $c_{p,k}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$ , то полное изменение энтропии можно определить по формуле

$$\Delta S = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nc}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{nc'}{2}\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right) - nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

### 1.5.6. Изменение энтропии при образовании раствора

Если смешиваемые вещества находятся при одной и той же температуре и одном и том же давлении, то можно вычислить изменение энтропии при смешении этих веществ, используя понятие функций смешения.

Известно, что парциальная молярная энтропия смешения равна:

$$\Delta s_k^m = -R \ln N_k.$$

Учитывая связи между парциальными молярными и молярными характеристиками, получим выражение для молярной энтропии смешения:

$$\Delta s^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m = -\sum_k N_k R \ln N_k.$$

Если необходимо вычислить полную энтропию смешения всей системы, то нужно использовать следующую формулу:

$$\Delta S^m = n\Delta s^m = \sum_k n_k \Delta s_k^m = - \sum_k n_k R \ln N_k.$$

Следует отметить, что если вещества, подвергающиеся смешению, имеют разную температуру, то весь процесс нужно разбить на несколько равновесных стадий и затем рассчитать энтропию каждой стадии.

### **1.5.7. Изменение энтропии при процессах в конденсированных фазах**

Для чистых твердых тел и жидкостей (конденсированных фаз) объем определяется размерами молекул и межмолекулярными силами; он слабо меняется в зависимости от  $p$  и  $T$ . Так как размеры молекул и межмолекулярные взаимодействия специфичны для каждой системы, то универсального уравнения состояния для конденсированных фаз не существует.

Соотношения между  $p$ ,  $T$  и  $V$  можно выразить через коэффициенты изобарической расширяемости и изотермической сжимаемости.

Эти величины определяются формулами:

— коэффициент изобарической расширяемости:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

— коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Отличительная особенность конденсированных фаз состоит в том, что химический потенциал, энтальпия и энтропия очень мало зависят от давления, и практически их можно считать функциями от температуры при заданном составе. Рассмотрим  $s = f(p, T)$ , т. е. зависимость мольной энтропии от температуры и давления:

$$ds = \left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T dp.$$

Учтем  $\left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,k}}{T}$  и соотношение Максвелла  $\left( \frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p$ .

Тогда получаем

$$ds_k = \frac{c_{p,k}(T)}{T} dT - \alpha_k v_k dp.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{c_{p,k}}{T} dT - \int_{p_0}^p \alpha_k v_k(p, T) dp.$$

В полученном уравнении нужно знать зависимость мольного объема от температуры и давления. Рассмотрим эту зависимость тоже относительно переменных: температуры и давления.

$$dv_k = \left( \frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v_k}{\partial p} \right)_T dp;$$

$$\frac{\partial v_k}{v_k} = \alpha_k dT - \beta_k dp;$$

$$d \ln v_k = \alpha_k dT - \beta_k dp.$$

Для твердых веществ и жидкостей величины  $\alpha$  и  $\beta$  малы:

	$\alpha, K^{-1}$	$\beta, \text{атм}^{-1}$
Твердые вещества	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-7}$
Жидкости	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-5}$

На величину  $\alpha$  мало влияют температурные изменения в интервале до 100 К, на величину  $\beta$  не влияет изменение давления в интервале до 50 атм, т. е. они практически постоянны.

Если  $\alpha = \text{const}$  и  $\beta = \text{const}$ , то

$$v_k = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[ \int_{T_0}^T \alpha_k dT - \int_{p_0}^p \beta_k dp \right] = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[ \alpha_k (T - T_0) - \beta_k (p - p_0) \right].$$

Подстановка полученного выражения мольного объема вещества  $k$  в выражение для мольной энтропии и интегрирование полученного уравнения при условии  $c_{p,k} = \text{const}$  приводит к уравнению

$$\Delta s_k = c_{p,k} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{v_{k, T_0, p_0} \alpha_k}{\beta_k} \exp \left[ \alpha_k (T - T_0) \right] \left\{ \exp \left[ -\beta_k (p - p_0) \right] - 1 \right\}.$$



### 1.6. Методы расчета изменения энтропии в неравновесных процессах

Главным приемом при расчете энтропии в случае неравновесных процессов является замена одного неравновесного пути изменения на серию из равновесных отрезков этого пути с условием, что начальное и конечное состояния и в том и в другом случае будут совпадать.

Например, пусть вещество  $A$  из твердого состояния при температуре  $T_1$  нужно перевести в жидкое состояние при температуре  $T_2$ . При определенной температуре в интервале температур  $T_1 - T_2$  вещество должно расплавиться, т. е. должно произойти фазовое превращение. По справочнику определяем эту температуру,  $T^{\text{пл}}$ . Заменяем такой неравновесный процесс на серию из трех равновесных процессов:

— нагрев твердого вещества  $A$  от температуры  $T_1$  до температуры плавления ( $T^{\text{пл}}$ );

— плавление вещества  $A$  при температуре плавления;

— нагрев жидкого вещества  $A$  от температуры плавления до температуры  $T_2$ .

Следовательно, полное изменение энтропии будет равно сумме трех слагаемых:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Первое слагаемое справа — это изменение энтропии при нагреве твердого вещества от температуры  $T_1$  до температуры плавления. Эта величина находится следующим образом:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T^{\text{пл}}} \frac{nc_p^{\text{о,тв}}(T)}{T} dT.$$

Второе слагаемое — это изменение энтропии при фазовом превращении:

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\text{о,пл}}}{T^{\text{пл}}}.$$

Третье слагаемое — это изменение энтропии при дальнейшем нагреве уже образовавшейся жидкости от температуры плавления до температуры  $T_2$ :

$$\Delta S_3 = \int_{T^{\text{пл}}}^{T_2} \frac{nc_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT.$$

Абсолютная молярная энтропия вещества при температуре  $T$  может быть найдена. Например, нас интересует значение молярной энтропии некоторого газообразного вещества. Мы найдем ее как сумму изменений молярной энтропии в следующих процессах: нагрев исследуемого вещества в твердом состоянии от нуля до температуры плавления; процесс плавления; нагрев жидкого вещества до температуры кипения; испарение жидкости; нагрев полученного газообразного вещества до нужной температуры.

$$s^o_{(p,T)} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{о,тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\text{о,г}}(T)}{T} dT.$$

В справочных термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии  $s^o_{k,298}$  в стандартном состоянии при температуре 298 К. Тогда расчет абсолютного значения энтропии при какой-либо другой температуре можно произвести исходя из значения энтропии при 298 К, учитывая агрегатное состояние исследуемого вещества при 298 К, по формуле

$$s^o_{(p,T)} = s^o_{(p,298)} + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{о,тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\text{о,г}}(T)}{T} dT.$$

### 1.6.1. Изменение энтропии при химической реакции

Рассмотрим, как из фундаментального уравнения Гиббса можно выразить изменения энтропии  $d_e S$  и  $d_i S$ . Запишем фундаментальное уравнение Гиббса и балансовое соотношение для числа молей компонента  $k$ :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k; \quad (1.3)$$

$$dn_k = d_i n_k + d_e n_k.$$

В балансовом соотношении  $d_i n_k$  — изменение числа молей за счет химического превращения;  $d_e n_k$  — изменение количества вещества за счет обмена с окружающей средой.

Гиббс, выводя уравнение (1.3), не рассматривал химическое превращение, но рассматривал обратимый обмен теплотой и веществом. А обратимый обмен энергией и веществом характеризует изменение энтропии  $d_e S$ , поэтому

$$Td_e S = dU + pdV - \sum_k \mu_k d_e n_k$$

или, выражая относительно  $d_e S$ :

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e n_k.$$

Теофил де Донде доказал, что изменение энтропии, возникающее в закрытой системе с протекающим в ней химическим превращением, равно «некомпенсированной теплоте» Клаузиуса, т. е.

$$d_i S = - \frac{\sum \mu_k d_i n_k}{T} > 0.$$

Изменение числа молей вещества  $k$  при протекании химической реакции в закрытой системе связано с глубиной химической реакции

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{\nu_k} = \frac{n_k - n_{k,0}}{\nu_k}.$$

Отсюда справедливо соотношение

$$dn_k = \nu_k d\xi = d_i n_k.$$

Очень важная характеристика химического превращения — химическое сродство реакции  $r$  равно:

$$A_r = - \sum_k \nu_k \mu_k.$$

Учитывая выражение числа молей вещества за счет химического превращения и выражение химического сродства реакции  $r$ , получим

$$d_i S = - \frac{\sum \mu_k \nu_k}{T} d\xi = \frac{A_r}{T} d\xi > 0.$$

Установим связь между химическим сродством реакции и скоростью реакции. Скорость возникновения энтропии определяется по уравнению

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (1.4)$$

Рассмотрим обратимую реакцию  $A + B \rightleftharpoons C$ .

Скорость прямой стадии будет равна:  $w_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A c_B$ , а скорость обратной стадии  $w_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_C$ .

Общая скорость реакции может быть найдена по уравнению

$$w = k_{\text{пр}} c_A c_B - k_{\text{обр}} c_C. \quad (1.5)$$

С другой стороны, скорость химической реакции в системах постоянного объема равна:

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (1.6)$$

Объединяя приведенные соотношения (1.5) и (1.6), получаем дифференциальное уравнение скорости реакции:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = k_{\text{пр}} c_A c_B - k_{\text{обр}} c_C.$$

Запишем подробнее, чему равно химическое сродство рассматриваемой реакции:

$$A_r = - \sum_k \nu_k \mu_k,$$

где  $\nu_k$  — стехиометрическое число компонента  $k$ , а  $\mu_k$  — его химический потенциал.

$$A_r = \mu_A + \mu_B - \mu_C.$$

Преобразуем это выражение:

$$A_r = \mu_A^\circ + RT \ln a_A + \mu_B^\circ + RT \ln a_B - \mu_C^\circ - RT \ln a_C,$$

$$A_r = \mu_A^\circ + \mu_B^\circ - \mu_C^\circ + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C} = RT \ln K_r + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C},$$

$$A_r = RT \ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C} = RT \ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \frac{a_A a_B}{a_C}.$$

Из этого уравнения видна связь между химическим сродством и скоростью реакции:

$$A_r = RT \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}. \quad (1.7)$$

Скорость реакции связана и со скоростью возникновения энтропии в единице объема. При подстановке соотношения, выражающего химическое сродство реакции через скорости стадий (1.7), в уравнение (1.4) получим

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau} = R(w_{\text{пр}} - w_{\text{обр}}) \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}.$$

В полученном уравнении (1.7) по второму закону термодинамики правая часть всегда неотрицательна. Это уравнение можно обобщить для системы, в которой одновременно протекает несколько реакций. В этом случае скорость возникновения энтропии в единице объема будет равна сумме энтропий, произведенных каждой реакцией:

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau} = R \sum_k (w_{\text{пр}} - w_{\text{обр}}) \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}.$$

Решение полученного дифференциального уравнения позволит в явном виде выразить скорость возникновения энтропии в неравновесном процессе — химической реакции в зависимости от времени. Рассмотрим зависимости некоторых термодинамических функций, характеризующих обратимую мономолекулярную реакцию рацемизации между двумя зеркально симметричными молекулами — энантиомерами некоторой хиральной молекулы, от времени и от глубины химической реакции. Рацемизация описывается кинетикой первого порядка, причем константы скорости прямой и обратной реакций  $k$  одинаковы из-за симметрии: энантиомер  $L$  превращается в энантиомер  $D$  с такой же константой скорости, как и при превращении  $D$  в  $L$  согласно уравнению  $L \rightleftharpoons D$ .

Согласно авторам [1], в результате расчетов, которые проводились для такой реакции, было получено уравнение

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = Rk(c_{L,0} - c_{D,0})e^{-2k\tau} \ln \frac{(c_{L,0} + c_{D,0}) + (c_{L,0} - c_{D,0})e^{-2k\tau}}{(c_{L,0} + c_{D,0}) - (c_{L,0} - c_{D,0})e^{-2k\tau}}.$$

Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 1.4.

Для более сложных реакций решение уравнения (1.7) проводится с использованием современных компьютерных программ.

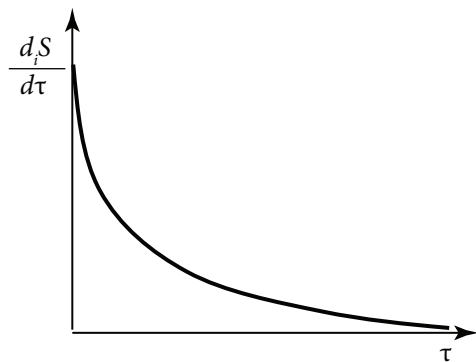


Рис. 1.4. Зависимость скорости возникновения энтропии от времени

### 1.6.2. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции по справочным данным

В случае, когда химическая реакция протекает в условиях постоянства давления, вычислить изменение энтропии можно по справочным данным.

Стандартная мольная энтропия реакции равна:

$$\Delta_r s^{\text{ct}} = \sum_k \nu_k s_k^{\text{o}},$$

где  $s_k^{\text{o}}$  — мольная энтропия чистого вещества  $k$ . Это справочная величина, которая обычно приводится при температуре 298 К, поэтому стандартную мольную энтропию реакции при 298 К можно сразу найти по справочным данным:

$$\Delta_r s_{(298)}^{\text{ct}} = \sum_k \nu_k s_{k,298}^{\text{o}}.$$

Если нужно найти изменение энтропии за счет протекания химической реакции при какой-то другой температуре, то используется соотношение

$$\left( \frac{\partial \Delta_r s^{\text{ct}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial s_k^{\text{o}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left( \frac{c_{p,k}^{\text{o}}(T)}{T} \right)_p = \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)}{T},$$

где  $\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)$  — стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции, зависящая от температуры. Для расчета стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции используют формулу

$$\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^{\text{o}}(T),$$

в которой мольная изобарная теплоемкость каждого вещества  $k$  находится по зависимости  $c_{p,k}^{\text{o}}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$ , где  $a_k, b_k, c_k, c'_k$  — эмпирические коэффициенты температурного ряда теплоемкости чистого вещества  $k$ .

$$\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^{\text{o}}(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2},$$

где  $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$ ;  $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$ ;  $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$ ;  $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$ .

$$\int_{298}^T \Delta_r s^{\text{ct}}(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)}{T} dT;$$

$$\Delta_r s_{(T)}^{\text{ct}} - \Delta_r s_{(298)}^{\text{ct}} = \int_{298}^T \frac{(\Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2})}{T} dT.$$

## 1.7. Изменение энтропии при других неравновесных процессах

### 1.7.1. Изменение энтропии при теплопроводности

Пусть имеется изолированная система, в которой есть две части. Каждая часть имеет свою температуру, по каждой части температура распределена равномерно, т. е. каждая часть находится в локальном равновесии. Пусть температура первой части больше, чем температура второй части, т. е.  $T_1 > T_2$ .

В изолированной системе изменение энтропии  $d_e S$  будет равно нулю, поскольку обмена энтропией с внешней средой нет. Объем каждой части постоянен, т. е. работа не совершается. Получается, что обмен энергией в каждой части будет связан только потоком теплоты, причем увеличение количества теплоты в одной части будет однозначно связано с уменьшением количества теплоты во второй части. Поэтому будет справедливо соотношение

$$-dQ_1 = dQ_2 = dQ.$$

Каждая часть системы характеризуется температурой и энтропией, а полное изменение энтропии внутри системы будет равно:

$$d_i S = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ.$$

Теплота переходит только от горячего к холодному, поэтому если  $T_1 > T_2$ , то  $d_i S > 0$ .

### 1.7.2. Изменение энтропии при расширении газа

Обычно, говоря о равновесном процессе, приводят пример с расширением газа в цилиндре с поршнем. Если рассматривать реальный необратимый процесс расширения, который протекает не бесконечно медленно с бесконечно малым воздействием на поршень, а за конечное время, то очевидно, что давление в объеме газа  $p_{\text{газ}}$  будет больше, чем давление на поршень  $p_{\text{порш}}$ . Именно разность давлений и будет перемещать поршень при расширении газа. Считается, что приращение энтропии при этом определяется уравнением

$$d_i S = \frac{(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})}{T} dV > 0.$$

### 1.7.3. Изменение энтропии при диффузии

Как известно, в системе возможны необратимые процессы переходов потоков вещества из одной части системы в другую. Такие процессы называются

диффузией. Если химические потенциалы двух соприкасающихся частей системы отличаются друг от друга, то начинается процесс диффузии, который будет идти до тех пор, пока потенциалы не сравняются. Выразим скорость возрастания энтропии через химические потенциалы.

Пусть имеется система, в которой две части, и температура  $T$  в каждой части одинакова. Однако в одной части химический потенциал равен  $\mu_1$  и число молей равно  $n_1$ , а в другой части химический потенциал равен  $\mu_2$  и число молей равно  $n_2$ .

Хотя диффузия не относится к химическим превращениям, ее тоже можно описать с помощью понятий химического потенциала и глубины химической реакции:

$$-dn_1 = dn_2 = d\xi.$$

Изменение энтропии равно:

$$d_i S = \frac{dU + pdV}{T} - \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi.$$

Если в рассматриваемом процессе сумма изменения внутренней энергии и произведения давления на изменение объема равна нулю, то перенос частиц из одной части системы в другую, т.е. непосредственно процесс диффузии, приводит к выражению

$$d_i S = - \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi > 0.$$

Согласно второму закону термодинамики эта величина положительна, следовательно, перенос частиц возможен из части системы с высоким химическим потенциалом во вторую часть, где потенциал ниже.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется равновесным процессом и чем он характеризуется?
2. Чем характеризуются неравновесные процессы?
3. Какой метод применяют для описания неравновесных процессов?
4. Дайте определение интенсивных и экстенсивных свойств.
5. Что такое «локальное равновесие»?
6. Чем отличается фундаментальное уравнение Гиббса для равновесных систем и для неравновесных систем?
7. Как можно записать второе начало термодинамики для открытых систем?
8. Как можно рассчитать изменение энтропии в обратимом процессе?
9. Чему равно изменение энтропии в адиабатическом процессе?



10. Как рассчитать изменение энтропии в изотермическом процессе?
11. Можно ли вычислить изменение энтропии при фазовом превращении?
12. Чему равно изменение энтропии при обратимом изобарическом (или изохорном) процессе изменения температуры?
13. Изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении давления и температуры.
14. Будет ли изменяться энтропия при образовании раствора?
15. Как рассчитать изменение энтропии при процессах в конденсированных фазах?
16. Какие существуют методы расчета изменения энтропии в неравновесных процессах?
17. Как рассчитать изменение энтропии при химической реакции?
18. Как можно провести расчет изменения энтропии при протекании химической реакции по справочным данным?
19. Наблюдается ли изменение энтропии при других неравновесных процессах?

## **2. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Растворы электролитов изучаются в разделе физической химии, который называется «Электрохимия». В этой главе рассматриваются как равновесные свойства систем (сильные и слабые электролиты, теория электролитической диссоциации Аррениуса, закон разведения Оствальда), так и неравновесные явления (кинетика электродных процессов, электролиз, перенос тока в растворах электролитов). Интересно то, что равновесные и неравновесные свойства систем связаны между собой и часто для объяснения каких-либо явлений в равновесных системах подходят закономерности, выведенные для неравновесных систем, и наоборот.

### **2.1. Общие понятия об электрохимических системах**

Электрохимическая система — это система, в составе которой имеются заряженные частицы — ионы. В отличие от проводников первого рода, в которых носителями заряда являются электроны, в электрохимических системах обязательно присутствуют проводники второго рода, где заряд переносится ионами. Как известно, ионные системы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. В этой главе речь идет об ионных системах, представляющих собой жидкие растворы электролитов при невысоких температурах (т.е. это не расплавы электролитов).

После признания созданной Аррениусом теории электролитической диссоциации появилось понимание того, что ионы отличаются от атомов (групп атомов), из которых они получены, и свойства ионов определяют свойства ионных систем.

Электрохимические системы могут быть гомогенными (просто растворы электролитов) и гетерогенными (растворы электролитов и электроды).

Образование и устойчивость растворов электролитов связаны с ион-дипольным взаимодействием с молекулами растворителя. Все ионы в растворе являются сольватированными. Растворение электролита описывается термодинамическими характеристиками (разрушение кристаллической решетки и сольватация ионов молекулами растворителя).

Рассмотрим две гетерогенные электрохимические системы, одна из которых представляет собой гальванический элемент (рис. 2.1, а), а вторая — электролизер (рис. 2.1, б).

Внешне, как следует из рис. 2.1, эти системы очень похожи: электроды одинаковой природы находятся в одном и том же растворе электролита. Рассмотрим, в чем состоит принципиальное различие разных типов электрохимических систем, которые в данном случае называются электрохимическими цепями (ЭЦ). На рис. 2.1, а электроды соединены во внешней цепи через сопротивление, а на рис. 2.1, б — через источник электрического тока. Схема ЭЦ имеет следующий вид:

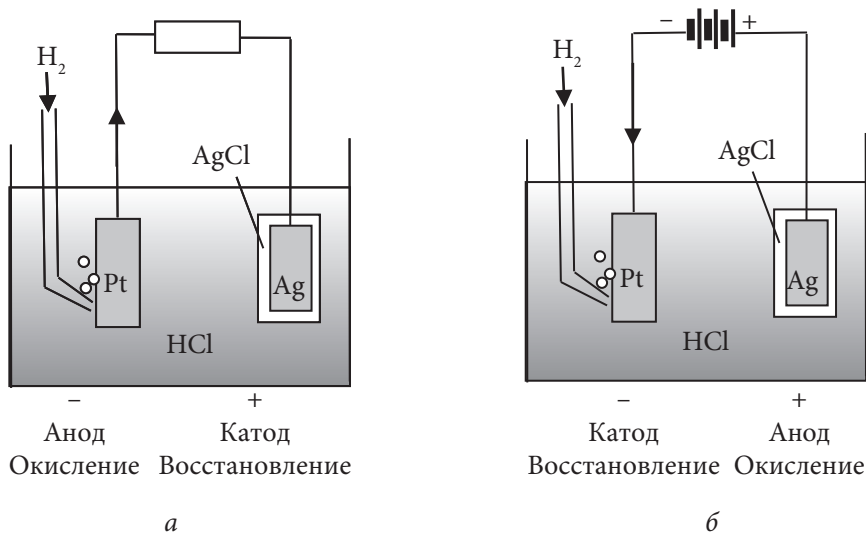


Рис. 2.1. Электрохимическая система, работающая как гальванический элемент (а) и как электролизер (б)

Если разорвать цепь и удалить внешнее сопротивление, то на концах данной ЭЦ будет расположен один и тот же металл, т.е. это *правильно разомкнутая электрохимическая цепь*.

Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, а реакция окисления — анодной. Молекулы водорода отдают электроны металлу (платине), превращаясь в ионы водорода.

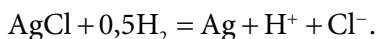
Анодная реакция:  $0,5\text{H}_2 = \text{H}^+ + e$ .

Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а реакция — катодной. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления хлорида серебра в металлическое серебро.

Катодная реакция:  $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ .

Следует обратить внимание на то, что реакции принято записывать в виде восстановления.

Итоговая реакция называется также *потенциалопределяющая* или *потенциалобразующая* (т.е. дающая электродвижущую силу):



Раз электроды соединены через сопротивление, то в цепи за счет протекания итоговой реакции появляется электрический ток. При этом величина энергии Гиббса итоговой реакции отрицательна, величина электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи положительна, т.е. реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая цепь работает как гальванический элемент и совершает полезную электрическую работу.

Но направление реакции в ЭЦ легко изменить на обратное, если приложить напряжение, превышающее значение ЭДС гальванического элемента (рис. 2.1, б). Теперь ЭЦ будет работать как электролизер, изменится направление движения электронов. Но все также на катоде будет происходить восстановление (теперь будут восстанавливаться ионы водорода до газообразного водорода), а на аноде будет происходить окисление.

Количественное соотношение между массой прореагировавших веществ и количеством постоянного электрического тока выражается законами Фарадея.

*Первый закон Фарадея:* масса вещества  $m$ , претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока, пропорциональна количеству протекшего электрического тока.

$$m = K_{\text{э}} I \tau, \text{ или } m = K_{\text{э}} q,$$

где  $m$  — масса вещества;  $I$  — сила тока;  $\tau$  — время электролиза;  $K_{\text{э}}$  — электрохимический эквивалент;  $q = I\tau$  — количество электричества.

*Второй закон Фарадея:* при прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в реакциях, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Для выделения 1 г-экв любого вещества требуется пропустить 1 фарадей ( $F$ ) электричества.  $1F = 96500$  Кл.

$$m = \frac{\Delta}{F} I \tau,$$

где  $\Delta$  — химический эквивалент,  $\Delta = M/z$ :  $M$  — молярная масса вещества,  $z$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

$$m = \frac{M}{zF} I \tau,$$

тогда  $K_s = \frac{M}{zF}$  — электрохимический эквивалент.

Второй закон Фарадея показывает физический смысл  $K_s$ : электрохимический эквивалент — это количество вещества, которое претерпевает превращение при пропускании через раствор 1 Кл электричества.

## 2.2. Растворы электролитов и их свойства

Когда-то в начале XIX в. М. Фарадей разделил все вещества на электролиты и неэлектролиты. Электролиты — это вещества, проводящие электрический ток. Затем С. Аррениус добавил к этому делению еще одно, разделив электролиты на те, которые диссоциируют не полностью — слабые электролиты, и те, которые распадаются в растворе на ионы. Еще один знаменитый химик В. Оствальд экспериментально показал, что в растворах слабых электролитов устанавливается равновесие, которое можно описать законом химического равновесия, и вывел для симметричных одно-одновалентных электролитов, например, слабой кислоты НА, уравнение этого закона (закон разведения Оствальда).

$$K_{\text{ион}}^c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)},$$

где  $K_{\text{ион}}^c$  — концентрационная константа ионизации кислоты;  $[H^+]$ ,  $[A^-]$ ,  $[HA]$  — равновесные концентрации ионов и непродиссоциировавшей нейтральной молекулы;  $c_0$  — начальная концентрация кислоты;  $\alpha$  — степень электролитической диссоциации.

Этим уравнением вводится особая переменная — степень электролитической диссоциации. При разработке теории электролитической диссоциации

утверждалось, что константа диссоциации (или ионизации) не зависит от концентрации электролита, а величина степени электролитической диссоциации зависит от концентрации раствора.

Слабые электролиты не могут диссоциировать нацело, хотя при очень мало концентрированном растворе слабого электролита его степень диссоциации стремится к единице (рис. 2.2).

Несмотря на огромное значение теории электролитической диссоциации Аррениуса — Оствальда для проведения расчетов ионных равновесий в растворах электролитов, эта теория имела также и существенные недостатки: она не учитывала электростатического взаимодействия между ионами и между ионами и диполями растворителя. Экспериментально это выражалось в том, что константы равновесия реакции ионизации слабых электролитов зависели от концентрации. Это кажущееся нарушение законов химического равновесия смогли объяснить позже, когда была разработана теория Дебая — Хюккеля и получены уравнения, позволяющие рассчитать средние ионные коэффициенты активности ионов.

Согласно методу активностей (Дж. Льюис), можно учесть взаимодействия между ионами и между ионами и молекулами растворителя, если использовать для вычисления константы равновесия не концентрации частиц, находящихся в растворе, а их активности.

Константа, выраженная через активности, обычно называется *термодинамической*, а константа ионизации, выраженная через концентрации, называется *кажущейся* или *концентрационной*.

Константу ионизации реакции электролитической диссоциации электролита НА следует записать так:

$$K_{\text{ион}}^a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-] \gamma_+^c \gamma_-^c}{[\text{HA}] \gamma_{\text{HA}}^c},$$

где  $K_{\text{ион}}^a$  — истинная (термодинамическая) константа ионизации кислоты;  $\gamma_+^c, \gamma_-^c, \gamma_{\text{HA}}^c$  — коэффициенты активности катиона, аниона и нейтральной молекулы соответственно.

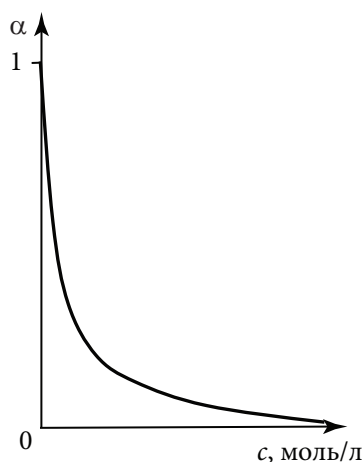


Рис. 2.2. Влияние концентрации электролита на степень диссоциации слабого электролита

Невозможно определить экспериментально коэффициенты активности ионов по отдельности: катиона и аниона. Ведь нельзя же приготовить раствор, в котором будут только анионы, или раствор, в котором будут только катионы.

Всегда в растворе присутствуют частицы противоположного знака, и раствор в целом электронейтрален. Поэтому выражение для термодинамической константы ионизации преобразуется к виду

$$K_{\text{ион}}^a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-](\gamma_{\pm}^c)^2}{[\text{HA}]\gamma_{\text{HA}}},$$

где  $\gamma_{\pm}^c$  — средний ионный коэффициент активности.

По теории Дебая — Хюккеля незаряженные частицы имеют средний ионный коэффициент активности, равный единице. От концентрации зависит именно концентрационная константа ионизации, истинная константа ионизации зависит только от температуры, природы реакции, природы среды, но не зависит от концентрации. Концентрационная константа ионизации зависит от концентрации электролита, потому что величина ионной силы (а она определяется концентрацией электролита и зарядами частиц) определяет коэффициенты активности. Существует способ определения истинной константы ионизации слабой кислоты.

Учитывая выражение для концентрационной константы ионизации, можно записать

$$K^a = K^c(\gamma_{\pm}^c)^2.$$

Прологарифмируем это соотношение:

$$\lg K^a = \lg K^c + 2 \lg \gamma_{\pm}^c.$$

Очевидно, что чем разбавленнее раствор электролита, тем ближе будет он по свойствам к идеальному раствору, и ближе к идеальному раствору будет величина активности и концентрации ионов. Следовательно, можно использовать предельное уравнение теории Дебая — Хюккеля, которое справедливо только для разбавленных растворов электролитов. Согласно этому уравнению средний ионный коэффициент активности зависит от ионной силы раствора следующим образом:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h \left| z_+ z_- \right| \sqrt{I},$$

где  $z_+$ ,  $z_-$  — заряды катиона и аниона;  $I$  — ионная сила раствора, равная  $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$ ;  $h$  — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Для водных растворов при разных температурах величина константы  $h$  равна:

Температура, К	298	303	313	323
Константа $h$ , (л/моль) <sup>0,5</sup>	0,512	0,517	0,528	0,539

Предельное уравнение теории Дебая — Хюккеля можно применять до ионной силы раствора 0,01 моль/л.

Заменив в уравнении, связывающем между собой термодинамическую и концентрационную константы ионизации, слагаемое со средним ионным коэффициентом активности на равное ему выражение из предельного закона теории Дебая — Хюккеля и рассматривая раствор с единичными зарядами ионов, получим

$$\lg K^a = \lg K^c - 2h\sqrt{I}.$$

Из полученного уравнения следует, что десятичный логарифм концентрационной константы равновесия диссоциации слабого электролита будет линейно зависеть от корня квадратного ионной силы раствора электролита. Значит, располагая данными о величине эффективной (концентрационной) константы диссоциации при разных значениях ионной силы растворов, можно экстраполяцией зависимости на ось ординат по отрезку, отсекаемому на этой оси, найти величину термодинамической константы диссоциации электролита (рис. 2.3).

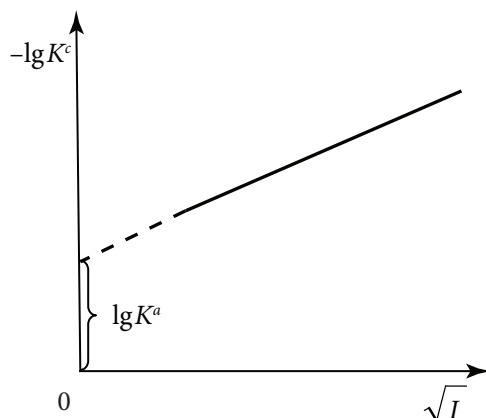


Рис. 2.3. Зависимость отрицательного десятичного логарифма концентрационной константы диссоциации слабой кислоты от корня квадратного ионной силы раствора

## 2.3. Перенос тока в растворах электролитов

### 2.3.1. Характеристики переноса тока

Главное различие между растворами электролита и металлическими проводниками в переносе электрического тока заключается в том, что в металлах ток переносится электронами, а в растворах электролитов кроме электронов в переносе тока участвуют ионы. Это влечет за собой зависимость величин, характеризующих перенос тока, от концентрации растворов электролитов.



Известно такое понятие, как удельное сопротивление проводника. В законах Ома электрический ток  $I$  связан с разностью потенциалов  $\Delta\varphi$  сопротивлением металлического проводника  $R$ , который имеет длину  $l$  и площадь поперечного сечения  $S$ .

$$I = \frac{\Delta\varphi}{R},$$

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Коэффициент пропорциональности — удельное сопротивление. Он характеризует только свойства материала, из которого изготовлен проводник. Для растворов электролитов используется другая характеристика — удельная электрическая проводимость  $\kappa$ , это величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}.$$

В ионных системах имеет место ион-дипольное и ион-ионное взаимодействие. Эти виды взаимодействий наблюдаются в равновесных условиях, когда состояние системы не изменяется во времени. Конечно, частицы ионной системы все время движутся, перемещаясь с одного места на другое за счет теплового движения. Но все эти движения компенсируют друг друга, и какого-либо направленного движения ионов и диполей при установившемся равновесии нет.

Но в ионных системах можно наблюдать и неравновесные явления. Они возникнут, если:

- 1) будут различны активности растворенного вещества в разных местах раствора, при неизменности химического состава раствора;
- 2) через раствор протекает электрический ток.

В первом случае число перескоков какой-либо частицы, например иона  $i$ , в единицу времени в направлении уменьшенной концентрации будет больше, чем число перескоков этого иона в других направлениях. В системе возникает поток диффузии. Согласно первому закону Фика имеем

$$J_{\text{диф}} = -D_i \text{grad } c_i,$$

где  $J_{\text{диф}}$  — поток диффузии;  $D_i$  — коэффициент диффузии;  $\text{grad } c_i$  — градиент концентрации. Минус в уравнении Фика указывает на направление движения частиц при диффузии: оно обратно направлению увеличения концентрации. Движущей силой процесса диффузии является градиент концентрации, а вернее, градиент химического потенциала.

При пропускании через ионную систему электрического тока к имеющемуся в растворе беспорядочному тепловому движению частиц будет прибавляться направленное движение зарядов под действием градиента потенциала.

Возникает поток миграции, пропорциональный градиенту электрического потенциала в растворе:

$$I_{\text{мигр}} = f(\text{grad } \varphi),$$

где  $J_{\text{мигр}}$  — поток миграции;  $\text{grad } \varphi$  — градиент электрического потенциала.

Движущей силой этого процесса является градиент электрического потенциала.

Еще необходимо учесть поток конвекции, возникающий из-за естественной конвекции при локальных изменениях плотности раствора и перемешивании всей системы. При этом все потоки алгебраически суммируются, нужно еще учесть и то, что все они сопровождаются выделением тепла. Все это приводит к довольно сложной картине движения ионов в электрическом поле.

Очевидно, что в растворе электролита при наложении некоторой разности потенциалов на ион будут оказывать влияние и градиент химического потенциала, и градиент электрического потенциала. Можно суммировать потоки: поток диффузии и поток миграции.

Общей действующей силой будет являться градиент электрохимического потенциала  $\tilde{\mu}$ , который был введен Гуттенгеймом и соответствует уравнению

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi,$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал иона;  $z_i$  — заряд иона;  $F$  — мольный электрический заряд или число Фарадея;  $\varphi$  — разность потенциалов.

Можно рассматривать электрохимический потенциал как два слагаемых. Первое слагаемое соответствует химической работе, которая совершается при добавлении к системе постоянного состава, не несущей заряда, бесконечно малого количества вещества  $i$ . Второе слагаемое равно работе переноса заряда внутрь фазы с потенциалом  $\varphi$ .

В физической химии было рассмотрено, что химический потенциал определяет направление процесса. Так же и электрохимический потенциал определяет направление процесса. При равновесии происходит выравнивание электрохимических потенциалов и внутри каждой фазы и в системе в целом.

Изучение явлений электропроводности удобнее проводить таким образом, чтобы не возникал градиент химического потенциала, и тогда при прохождении электрического тока в ионной системе будет наблюдаться только поток миграции. Этого можно достичь, если использовать переменный ток. При наложении

на ионную систему переменной разности потенциалов ионы будут колебаться около некоторого среднего равновесного положения, а градиент химического потенциала практически равен нулю.

Удельная электропроводность будет зависеть от концентрации раствора. Чтобы было возможно сопоставлять различные данные, используют отношение удельной электропроводности к мольной концентрации, т. е.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c},$$

где  $\kappa$  — удельная электропроводность, См/м;  $c$  — концентрация, моль/м<sup>3</sup>;  $\Lambda$  — мольная электропроводность, См · м<sup>2</sup> · моль<sup>-1</sup>.

Ранее использовали также эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{экв}}},$$

где  $c_{\text{экв}} = \nu_i |z_i| c$  — эквивалентная концентрация электролита с мольно-объемной концентрацией  $c$ .

Единица измерения эквивалентной электропроводности

$$[\lambda_i] = \frac{\text{м}^2 \text{А} \cdot \text{с}}{\text{В} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}} = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Сейчас принято использовать название «мольная электрическая проводимость», но с указанием соответствующей концентрационной единицы. При записи  $\lambda$  в таблицах справочных величин можно встретить при одних и тех же условиях:

$\Lambda(\text{MgCl}_2) = 258 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$  — при использовании мольной концентрации вещества;

$\Lambda(\frac{1}{2} \text{MgCl}_2) = 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$  — при использовании молярной концентрации эквивалента вещества.

Скорость движения иона  $w_i$  равна расстоянию, пройденному ионом в единицу времени. Тут имеется в виду, что ионы движутся по направлению от одного электрода к другому под действием электрического поля. Но абсолютные скорости движения ионов нельзя определить, потому что реально в растворах электролитов вокруг иона всегда имеется сольватная оболочка.

Кроме того, электрическое поле может иметь разную напряженность  $E$ , поэтому принято использовать скорость иона при единице напряженности.

$$u_i = \frac{w_i}{E} = \frac{w_i l}{\Delta \phi}.$$

Свойства иона в растворе электролита характеризуют величиной, которую называют подвижностью или ионной электрической проводимостью:

$$\lambda_i = u_i F,$$

где  $F = N_A e_0 = 96\,500$  Кл/моль — постоянная Фарадея.

Найдем соотношение между удельной электропроводностью и подвижностями ионов.

Общий ток, переносимый всеми видами ионов, равен:

$$I = \sum_i I_i,$$

где  $I_i$  — ток, переносимый ионами вида  $i$ . Его можно найти по формуле

$$I_i = \frac{q_i}{V} w_i S,$$

где  $q_i/V$  — плотность электрических зарядов в системе, создаваемая ионами  $i$ ;  $S$  — площадь поперечного сечения ячейки, через которую движутся ионы.

Плотность электрических зарядов можно найти по формуле

$$\frac{q_i}{V} = c_i |z_i| F,$$

где  $c_i$  — концентрация иона вида  $i$ , моль/м<sup>3</sup>;  $z_i$  — число элементарных электрических зарядов у каждой частицы вида  $i$ .

Подстановка всех введенных величин позволяет получить уравнение

$$I = \sum_i c_i |z_i| F w_i S = \sum_i c_i |z_i| F u_i E S = \sum_i c_i |z_i| F u_i \frac{\Delta \varphi}{l} S.$$

Сопоставление последнего уравнения с законом Ома, записанным для ионных систем, приводит к выражению для удельной электропроводности

$$\kappa = \sum_i c_i |z_i| F u_i.$$

или

$$\kappa = \sum_i c_i |z_i| \lambda_i.$$

Чтобы связать электропроводность раствора с характеристиками ионных равновесий, запишем в общем виде балансовое соотношение для концентрации иона, участвующего в реакциях  $r$ :

$$c_i = c_{i,0} + \sum_r \nu_{i,r} x_r.$$

где  $c_i$ ,  $c_{i,0}$  — концентрация иона вида  $i$  в интересующий нас момент времени и начальная концентрация (брутто-концентрация) частиц вида  $i$ ;  $\nu_{i,r}$  — стехиометрический коэффициент частицы  $i$  в реакции  $r$ , взятый с плюсом для продуктов реакции и с минусом для исходных веществ;  $x_r$  — плотность глублины реакции  $r$ .

Подставив балансовые соотношения в уравнение для вычисления удельной электропроводности, получим

$$\kappa = \sum_i c_{i,0} |z_i| \lambda_i + \sum_r x_r \sum_i \nu_{i,r} |z_i| \lambda_i.$$

По закону электронейтральности первое слагаемое в этом уравнении равно нулю, поэтому

$$\kappa = \sum_r x_r \sum_i \nu_{i,r} |z_i| \lambda_i.$$

Если мы рассматриваем только одну протекающую в растворе реакцию, то полученное выражение упростится:

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i.$$

В случае использования растворов слабых электролитов концентрацию иона можно выразить через концентрацию растворенного вещества и степень ионизации:

$$c_i = \alpha \nu_i c_{s,0}.$$

Учитывая это, получим уравнение, связывающее удельную электропроводность с концентрацией и подвижностью иона в другой форме:

$$\kappa = \sum_i \underbrace{\alpha \nu_i c_{s,0}}_{c_{\text{ЭКВ}}} |z_i| \lambda_i = \alpha c_{\text{ЭКВ}} \sum_i \lambda_i.$$

Полученное соотношение можно применять к сильно разбавленным (предельно разбавленным) растворам сильных электролитов, учитывая при этом следующее:

— степень диссоциации у сильных электролитов практически приближается к единице;

— если концентрация в предельном растворе приближается к нулю, то ионов в таких растворах мало и ионы разных знаков не мешают друг другу двигаться независимо;

— скорость движения ионов будет максимальной.

Молярная электропроводность равна:

$$\Lambda = \alpha \sum_i \lambda_i.$$

Для частного случая раствора электролита, состоящего только из двух видов ионов, два последних уравнения принимают вид:

$$\alpha = \alpha c_{\text{э.кв}} (\lambda_+ + \lambda_-),$$

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Если концентрация растворенного электролита стремится к нулю, то степень ионизации будет приближаться к единице независимо от свойств электролита (слабый он или сильный). Такой раствор обычно называют предельно разбавленным и подвижности ионов в нем обозначают с нижним индексом « $\infty$ » (лемниската) или с верхним индексом « $^\circ$ ». Подвижности ионов в таком растворе будут называться подвижностями ионов в предельно разбавленном растворе и обозначаться  $\lambda_{i,\infty}$  или  $\lambda_i^\circ$ .

В предельно разбавленном растворе справедливо соотношение

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ.$$

Это соотношение называется законом Кольрауша. Закон справедлив для всех электролитов (сильных и слабых).

Для сильного электролита (содержащего, например, два типа ионов) правило Кольрауша принято записывать как

$$\Lambda^c = \lambda_+^c + \lambda_-^c.$$

Молярная электропроводность сильного электролита равна сумме подвижностей ионов при любых концентрациях  $c$  (в том числе и предельных).

Для слабого электролита этот закон записывается для случая бесконечного разведения, т. е.

$$\Lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}.$$

### **2.3.2. Зависимость электропроводности растворов электролитов от различных факторов**

В гидродинамической модели электропроводности, основанной на экспериментальных данных и теоретических соотношениях, объясняется влияние на электропроводность растворов электролитов различных факторов. Это природа ионов и природа растворителя, температура раствора и давление.

Температура раствора влияет на степень диссоциации в растворах слабых электролитов, а значит, и на количество переносчиков электрического тока. Удельная электропроводность разбавленных растворов зависит от температуры согласно формуле Кольрауша:

$$\kappa_T = \kappa_{298} \left[ 1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2 \right],$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174),$$

где  $\kappa_T$  и  $\kappa_{298}$  — удельные электропроводности при температуре  $T$  и 298 К;  $\alpha$  и  $\beta$  — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы растворенного вещества и растворителя: для солей  $\alpha = 0,022$ , для сильных кислот  $\alpha = 0,0164$ , для сильных оснований  $\alpha = 0,019$ .

Повышение давления в растворах слабых электролитов ведет к уменьшению объема. Это вызывает снижение степени диссоциации, уменьшение числа частиц и соответственно падение электропроводности.

И температура, и давление влияют на электропроводность еще и через вязкость раствора. Вязкость раствора при росте температуры увеличивается, за счет этого уменьшается размер гидратных оболочек ионов и растет кинетическая энергия ионов. Это влияет на зависимость электропроводности от температуры.

Для сильных электролитов увеличение давления ведет к росту вязкости, что приводит к уменьшению удельной электропроводности. Электрическая проводимость сильно зависит от вязкости чистого растворителя. По эмпирическому правилу Вальдена — Писаржевского

$$\lambda_i^{\circ} \eta^{\circ} = \text{const.}$$

Правило будет справедливым, если между ионом и молекулой растворителя отсутствует взаимодействие. Правило хорошо выполняется для больших ионов, размеры которых существенно больше, чем размеры молекул растворителя, а их сольватные оболочки малы. Также правило хорошо выполняется для больших ионов органического происхождения.

Когда в системе имеется градиент электрического потенциала, ионы движутся с постоянной скоростью. Это вызвано равенством двух сил: электрической и силы внутреннего трения. Электрическая сила равна:

$$F_{\text{эл}} = |z_i| e_0 E,$$

а сила внутреннего трения, согласно формуле Стокса, равна:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta^\circ r_i w_i.$$

В приведенных формулах:  $z_i$  — заряд иона;  $e_0$  — заряд электрона;  $E$  — напряженность электрического поля;  $w_i$  — скорость движения иона;  $\eta^\circ$  — вязкость чистого растворителя;  $r_i$  — радиус иона.

Стокс полагал, что движение иона можно вычислить как движение твердого шарика в сплошной вязкой среде. При этом размерами молекул растворителя и силами взаимодействия между ионами пренебрегают, вязкость раствора принимается равной вязкости растворителя.

Приравняем силы, действующие на ион, и, осуществив некоторые преобразования, получим выражение для предельной ионной подвижности:

$$|z_i| e_0 E = 6\pi\eta^\circ r_i w_i.$$

$$\lambda_i^\circ = \frac{|z_i| e_0 F}{6\pi\eta^\circ r_i} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta^\circ r_i}.$$

Радиус, определенный из этой формулы, называется стоковым радиусом. Анализируя полученное выражение, можно сказать, что:

- ионная электрическая проводимость обратно пропорциональна радиусу иона;
- чем выше температура, тем меньше вязкость и, следовательно, тем больше электрическая проводимость;
- влияние природы растворителя также связано с вязкостью: в растворителе с меньшей вязкостью будет больше электрическая проводимость.



### 2.3.3. Влияние сольватации и напряженности электрического поля на электропроводность растворов

Следует особо остановиться на полученном ранее результате: обратно пропорциональной зависимости подвижности иона от его радиуса. Эта зависимость не учитывает важного явления, которое наблюдается в растворах электролитов, — сольватации ионов (в водных растворах — это гидратация).

Если не учитывать гидратацию, то, понимая, что, например, ион лития имеет гораздо меньший радиус, чем цезий (при одинаковом заряде), можно было бы ожидать, что подвижность лития будет существенно больше, чем подвижность цезия. Однако экспериментально получены совсем другие данные. Предельная подвижность лития равна  $0,00386 \text{ См}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$ , а предельная подвижность иона цезия равна  $0,00772 \text{ См}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$ . Этот факт объясняется тем, что катионы лития и цезия в растворах своих электролитов гидратированы. Эффективный радиус любого иона в растворе электролита будет больше, чем его радиус в кристаллической решетке. Из-за взаимодействия между ионом и диполями растворителя около иона возникает сольватная оболочка. Чем больше заряд иона (т. е. чем сильнее электрическое поле иона), тем в большей степени диполи растворителя притягиваются к иону. Но ион лития имеет такой же заряд, как и ион цезия. Однако он более сольватирован вследствие того, что его удельный заряд (т. е. отношение заряда иона к его массе) будет больше, чем у иона цезия, так как масса иона лития гораздо меньше. Вот и получается, что у иона лития в водных растворах образуется большая гидратная оболочка, и это существенно снижает скорость его передвижения при переносе электричества.

При небольших значениях напряженности электрического поля наблюдается увеличение электропроводности, как это следует из закона Ома. Но в 1927 г. М. Вин установил, что в условиях импульсов очень высокой напряженности поля молярная электропроводность некоторых электролитов сначала резко возрастает, а затем практически не изменяется при увеличении напряженности электрического поля (рис. 2.4).

Для объяснения такой зависимости электропроводности от напряженности поля (эффект Вина) нужно использовать положение Дебая и Хюк-

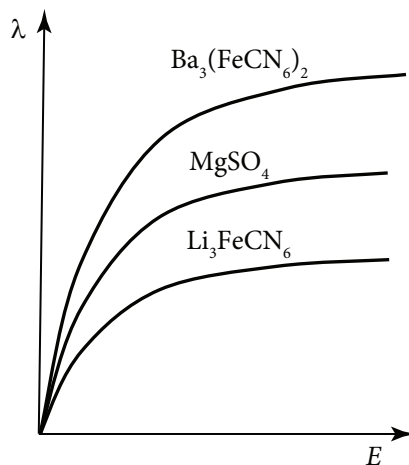


Рис. 2.4. Зависимость электропроводности растворов электролитов от напряженности электрического поля

келя о возникновении вокруг каждого иона в растворе электролита ионной атмосферы.

Ионная атмосфера — это, по сути, сольватная оболочка, которая экранирует электрическое поле центрального иона. Если нет разности потенциалов, т. е. не наложено внешнее электрическое поле, то ионная атмосфера имеет форму шара. В этой сфере заряд противоионов равен заряду центрального иона. Чем больше заряд центрального иона, тем больше радиус ионной атмосферы.

Когда к раствору электролита подключается разность потенциалов, то начинается направленное движение ионов.

Ионная атмосфера влияет на движение ионов, тормозя это движение. Зависимость электропроводности от концентрации является следствием ион-ионного взаимодействия. Наличие ионной атмосферы, которое является одним из основных положений теории Дебая — Хюккеля, обуславливает два эффекта торможения движения центрального иона (рис. 2.5).

Первый эффект называется *электрофоретическим торможением*. Этот эффект связан с тем, что ион под воздействием электрического поля передвигается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Фактически этот эффект обусловлен вязкостью растворителя. Следовательно, для учета эффекта из предельной подвижности надо вычесть подвижность ионной атмосферы. Эта величина по теоретическим расчетам пропорциональна квадратному корню из концентрации.

Второй эффект называется *релаксационным торможением*. При движении центрального иона ионная атмосфера в течение какого-то времени впереди иона не успевает образоваться, а сзади не успевает разрушиться. То есть на центральный ион действует как бы электростатическая возвращающая сила, которая и замедляет его движение. Релаксационное торможение обусловлено тем, что образование ионной атмосферы и ее разрушение протекает в течение

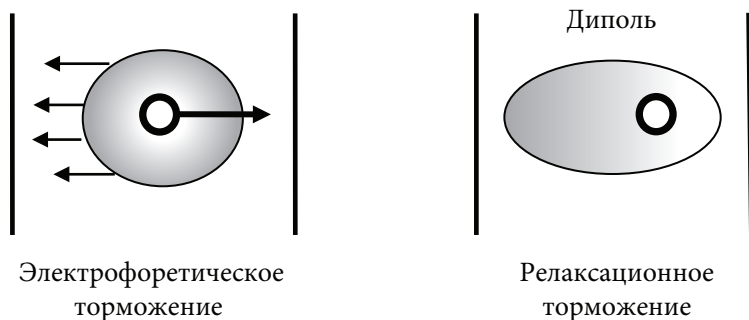


Рис. 2.5. Схематичное изображение электрофоретического и релаксационного эффектов

какого-то времени, а не мгновенно. Расчеты показывают, что и это торможение пропорционально квадратному корню из концентрации.

При объяснении эффекта Вина считается, что скорость движения иона при увеличении напряженности увеличивается и в какой-то момент становится такой большой, что ионная атмосфера не успевает образовываться. А раз нет ионной атмосферы, то нет и никакого тормозящего ее влияния, и электропроводность растет до своего максимально возможного предельного значения.

Еще один экспериментально наблюдаемый эффект — увеличение электропроводности при высоких частотах переменного тока был вначале теоретически предсказан Дебаем и Фалькенгагеном. При увеличении частоты переменного тока симметрия ионной атмосферы не должна нарушаться, поэтому при высоких частотах переменного тока должен исчезнуть релаксационный эффект торможения. При этом электрофоретический эффект останется. Эмпирически показано, что при увеличении частоты переменного тока электропроводность растворов действительно увеличивается, но не выходит на свое предельное значение. Это явление называется частотным эффектом.

## 2.4. Кондуктометрический метод анализа

### 2.4.1. Определение концентрации раствора

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности от концентрации:  $\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i$ .

Прямой кондуктометрический метод используется довольно редко, так как он не является селективным, при измерении электропроводности определяется электропроводность всех ионов раствора, а не только тех, концентрацию которых нужно определить. Но иногда этот метод применяется, например, для определения минерализации природных вод. Природная вода практически всегда включает в себя некоторое количество солей и примеси. В пресных водах находится до 0,1 % растворенных солей неорганического или органического происхождения. Концентрация солей в минеральных водах выше, она достигает 5 %.

Известно, что природная вода проводит электрический ток, потому что является очень разбавленным электролитом. Величина электропроводности воды будет определяться концентрацией растворенных в ней солей. Электропроводность в настоящее время измеряют специальными приборами — кондуктометрами. Между концентрацией растворенной соли в воде и удельной электропроводностью в определенном концентрационном интервале прослежи-

вается линейная зависимость. Это позволяет по построенному предварительно градуировочному графику, зная значение удельной электропроводности раствора, определить общую концентрацию растворенных в природной воде солей.

Более широко применяется кондуктометрическое титрование растворов кислот, солей и их смесей.

#### 2.4.2. Уравнения кривой кондуктометрического титрования сильной кислоты щелочью

При сливании двух разных электролитов, имеющих различную концентрацию:

- происходит разбавление раствора каждого электролита;
- изменяется электропроводность получаемого раствора по сравнению с электропроводностями исходных растворов.

Но если при сливании двух электролитов возможна химическая реакция, то будет меняться ионный состав раствора. Это тоже внесет свой вклад в изменение электропроводности. Замечено, что измерением и фиксированием результатов по электропроводности в зависимости от количества прибавленного электролита можно определять эквивалентную точку в процессе титрования. При этом должно быть довольно существенное различие между электропроводностью исходного раствора и электропроводностью получаемого раствора. В ходе проведения опыта строят график зависимости электропроводности от количества добавляемого титранта (рис. 2.6). Зависимость удельной электропроводности от объема добавленного титранта называется *кривой кондуктометрического титрования*. Точка резкого изгиба определяется графически и соответствует точке эквивалентности  $V_{\text{экв}}$ .

Неизвестную концентрацию титруемого раствора  $c_x$  находят из соотношения

$$c_x = \frac{c_{\text{титр}} V_{\text{экв}} v_x}{v_{\text{титр}} V_{\text{пр}}},$$

где  $V_{\text{пр}}$  — объем пробы;  $c_{\text{титр}}$  — концентрация раствора-титранта;  $v_x$ ,  $v_{\text{титр}}$  — стехиометрические коэффициенты титруемого раствора и раствора титранта в реакции, которую можно представить как  $v_x R_x + v_{\text{титр}} R_{\text{титр}} \rightarrow$  продукты титрования.

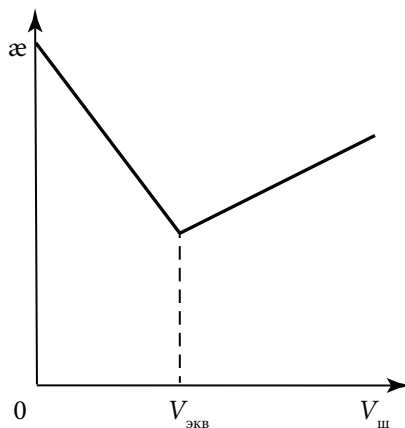
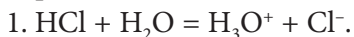


Рис. 2.6. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты щелочью

Обычно кондуктометрическое титрование проводят в разбавленных растворах. В связи с этим можно принять, что подвижности ионов при титровании не изменяются и равны их значениям в предельно разбавленных растворах, т. е.  $\lambda_i = \lambda_{i,\infty}$ . При титровании стараются использовать довольно большую концентрацию титранта, чтобы не принимать во внимание разбавление раствора.

Кривую кондуктометрического титрования можно не только получить графически, но и вывести теоретически, исходя из характеристик процесса электропроводности.

До начала титрования водного раствора соляной кислоты в нем имеет место реакция:



Плотность глубины этой реакции  $x_1 = c_{\text{HCl},0}$ , где  $c_{\text{HCl},0}$  — исходная концентрация кислоты. Реакцию автопротолиза растворителя не учитываем.

Когда титрование начинается, то возникает вторая реакция:



Плотность глубины второй реакции обозначим  $x_2$ . Очевидно, что плотность глубины этой реакции равна:

$$x_2 = \frac{c_{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}},$$

где  $V_{\text{пр}}$  — объем пробы, т. е. то количество кислоты, которое было добавлено в систему для определения концентрации раствора;  $c_{\text{титр}} = c_{\text{NaOH},0}$  — концентрация щелочи в растворе-титранте.

В любой момент титрования (до точки эквивалентности) удельная электропроводность равна:

$$\kappa = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+}.$$

В это уравнение входят те концентрации ионов, которые наблюдаются в данный момент титрования. Запишем балансовые уравнения для ионов:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_1 - x_2 = c_{\text{HCl},0} - x_2; \quad c_{\text{Cl}^-} = x_1 = c_{\text{HCl},0}; \quad c_{\text{Na}^+} = x_2;$$

$$\kappa = (c_{\text{HCl},0} - x_2) \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{HCl},0} \lambda_{\text{Cl}^-} + x_2 \lambda_{\text{Na}^+}.$$

После преобразования получим уравнение левой части кривой кондуктометрического титрования, т. е. уравнение зависимости удельной электропроводности раствора до точки эквивалентности ( $\kappa_1$ ) от объема добавленной щелочи:

$$\kappa_1 = c_{\text{HCl},0} \left( \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \right) - \left( \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}}.$$

В полученном уравнении первое слагаемое справа — это удельная электропроводность исследуемого раствора в начальный момент (до титрования)  $\kappa_{\text{HCl},0}$ :

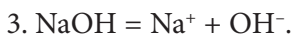
$$\kappa_1 = \kappa_{\text{HCl},0} - \left( \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}} V_{\text{шт}}}{V_{\text{пр}}}.$$

Из анализа этого уравнения видно, что удельная электропроводность раствора с ростом количества добавленной щелочи будет линейно уменьшаться. Скорость уменьшения может быть охарактеризована угловым коэффициентом прямой, который пропорционален разности в предельных подвижностях иона гидроксония и натрия ( $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}$ ).

Когда в растворе оттитрована вся кислота, то в точке эквивалентности плотность глубины второй реакции равна:

$$\begin{aligned} x_2 = c_{\text{HCl},0} &= \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} V_{\text{экв}}; \\ \kappa_{\text{экв}} &= (c_{\text{HCl},0} - c_{\text{HCl},0}) \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{HCl},0} \lambda_{\text{Cl}^-} + x_2 \lambda_{\text{Na}^+}; \\ \kappa_{\text{экв}} &= c_{\text{HCl},0} (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}). \end{aligned}$$

Добавление NaOH в растворе, в котором уже нет ионов гидроксония (т. е. после точки эквивалентности), приводит к накоплению в растворе свободных ионов  $\text{OH}^-$ . Можно считать, что протекает следующая реакция:



Плотность глубины этой реакции ( $x_3$ ) рассчитывается по объему щелочи (после точки эквивалентности):

$$x_3 = \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{шт}} - V_{\text{экв}}).$$

Удельная электропроводность раствора после точки эквивалентности ( $\kappa_2$ ) складывается из суммы удельной электропроводности в точке эквивалентности и вклада в электропроводность, вносимого добавляемой при титровании щелочью:

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{экв}} + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) x_3.$$

Этот вклад можно учесть по результатам титрования:

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{экв}} + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{шт}} - V_{\text{экв}}).$$

Полученное уравнение характеризует рост удельной электропроводности раствора после точки эквивалентности. Это линейное возрастание, скорость роста зависит от суммы предельных подвижностей иона натрия и гидроксильного иона  $\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}$ .

Точка пересечения этих линейных участков,  $\alpha_1 = f(V_{\text{экв}})$  и  $\alpha_2 = f(V_{\text{экв}})$ , является точкой эквивалентности.

### 2.4.3. Уравнения кривой кондуктометрического титрования слабой кислоты щелочью

При титровании слабой кислоты, например, уксусной НАс, щелочью вид кривой кондуктометрического титрования будет другой, чем в случае титрования сильной кислоты щелочью (рис. 2.7).

В водном растворе слабой кислоты до титрования ее щелочью присутствует некоторое количество ионов гидроксония. Если кислота не слишком слабая, то формально самое начало кривой кондуктометрического титрования должно быть похоже на левую ветвь кривой титрования сильной кислоты, т. е. при добавлении щелочи удельная электропроводность будет уменьшаться. Но если кислота очень слабая, то количество ионов гидроксония очень мало (их просто нет), и тогда добавление щелочи будет увеличивать удельную электропроводность раствора  $\alpha_1$ .

Увеличение электропроводности раствора при добавлении щелочи, например, КОН, к слабой кислоте НАс будет происходить за счет накопления ионов в растворе при протекании реакции



До точки эквивалентности все добавленные гидроксильные ионы связываются с катионом слабой кислоты. Удельная электропроводность раствора до точки эквивалентности состоит из вкладов, вносимых катионом щелочи и анионом слабой кислоты:

$$\alpha_1 = c_{\text{Ac}^-} \lambda_{\text{Ac}^-} + c_{\text{K}^+} \lambda_{\text{K}^+} = x(\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}).$$

Зная, как связана плотность глупины реакции с результатами титрования, получим уравнение зависимости удельной электропроводности

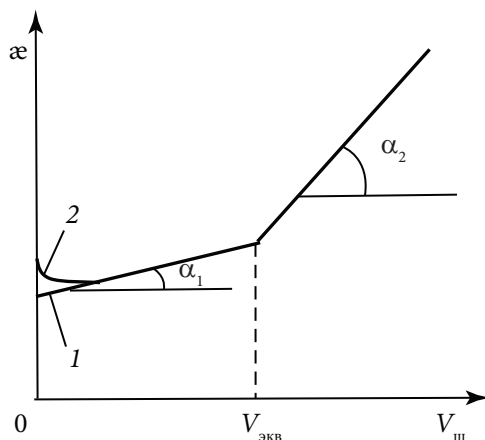


Рис. 2.7. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты щелочью: 1 — кислота относится к очень слабым; 2 — кислота средней силы

от количества добавленного титранта, т. е. уравнение левой ветви кривой кондуктометрического титрования:

$$\kappa_1 = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) V_{\text{щ}}.$$

С увеличением объема добавленной щелочи удельная электропроводность раствора постепенно линейно возрастает.

В точке эквивалентности вся слабая кислота нейтрализована щелочью:

$$\kappa_{\text{эkv}} = (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} V_{\text{эkv}}.$$

После точки эквивалентности в растворе появляются свободные ионы  $\text{OH}^-$  и дополнительное количество ионов  $\text{K}^+$ . Удельная электропроводность после точки эквивалентности равна:

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{эkv}} + (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{щ}} - V_{\text{эkv}}).$$

Уравнения  $\kappa_1 = f(V_{\text{щ}})$  и  $\kappa_2 = f(V_{\text{щ}})$  представляют собой два линейных участка кривой кондуктометрического титрования водного раствора слабой одноосновной кислоты щелочью.

Угловые коэффициенты уравнений левой и правой ветвей кондуктометрического титрования:

$$\text{tg}\alpha_1 \approx (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}), \quad \text{tg}\alpha_2 \approx (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{K}^+}).$$

Но раз  $\lambda_{\text{OH}^-} > \lambda_{\text{K}^+}$ , то  $\text{tg}\alpha_2 > \text{tg}\alpha_1$ .

При титровании очень слабых кислот вблизи точки эквивалентности линейная зависимость  $\kappa_1 = f(V_{\text{щ}})$  может нарушаться из-за гидролиза аниона кислоты. Точку эквивалентности следует находить как точку пересечения линейных участков кривой титрования.

#### **2.4.4. Вид кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью**

Совершенно другой вид кривой кондуктометрического титрования наблюдается, если в растворе присутствуют и слабая кислота и сильная (рис. 2.8).

Пусть это будут уксусная кислота  $\text{HAc}$  и соляная кислота  $\text{HCl}$ . Диссоциация уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты будет затруднена и мож-

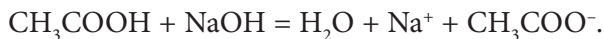


но сказать, что слабая кислота будет находиться в растворе в молекулярной форме. При титровании поэтому сначала будут нейтрализоваться ионы гидроксония, образовавшиеся при диссоциации соляной кислоты. Уравнение кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью (пусть это будет NaOH) на этом участке будет аналогичным тому, что рассмотрено ранее:

$$\kappa_1 = \kappa_{\text{HCl},0} - \left( \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}} V_{\text{шт}}}{V_{\text{пр}}}.$$

Раз количество подвижных ионов гидроксония будет при титровании постепенно уменьшаться, то и значение электропроводности тоже будет падать (участок 1 на рис. 2.8).

Когда вся соляная кислота будет нейтрализована, со щелочью начинает взаимодействовать слабая уксусная кислота:



Добавляемые гидроксильные ионы будут взаимодействовать с ионами гидроксония из слабой кислоты, образуя воду, а в системе постепенно будут накапливаться ионы натрия и ацетатные ионы. Эти ионы не обладают такой аномальной подвижностью, как ионы гидроксония и гидроксила, поэтому скорость увеличения удельной электропроводности и угловой коэффициент второго участка будут небольшие (участок 2 на рис. 2.8).

Гораздо больше будет скорость роста удельной электропроводности на третьем участке, когда все ионы гидроксония (и из сильной кислоты, и из слабой кислоты) будут нейтрализованы. Тогда добавление щелочи будет вести к накоплению подвижных ионов гидроксила в системе.

$$\kappa_3 = \kappa_{\text{эkv}} + \left( \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \right) \frac{c_{\text{шт}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{шт}} - V_{\text{эkv}}).$$

Получается, что кривая кондуктометрического титрования состоит из трех линейных участков: 1 — титрование HCl; 2 — титрование CH<sub>3</sub>COOH; 3 — увеличение  $\kappa$  за счет избытка ионов OH<sup>-</sup>.

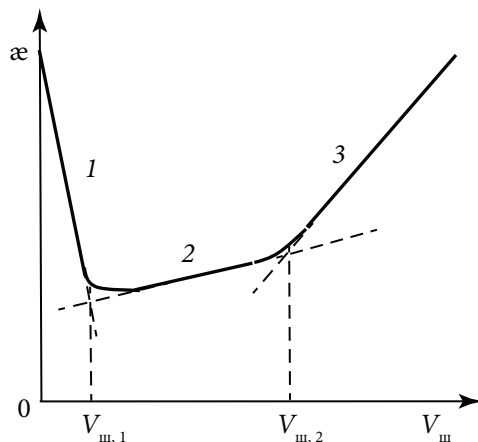


Рис. 2.8. Вид кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью: 1 — титрование HCl; 2 — титрование CH<sub>3</sub>COOH; 3 — увеличение  $\kappa$  за счет избытка ионов OH<sup>-</sup>

Точки эквивалентности находятся как точки пересечения линейных участков кривой титрования. Концентрации кислот рассчитывают по уравнениям

$$c_{\text{HCl},0} = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ},1}}{V_{\text{пр}}} \quad \text{и} \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH},0} = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} (V_{\text{щ},2} - V_{\text{щ},1})}{V_{\text{пр}}}.$$

Кроме рассмотренных, для аналитических и физико-химических целей имеют значение следующие виды кондуктометрического титрования:

- а) титрование смеси сильной кислоты и соли щелочью, если катион соли образует малорастворимое основание;
- б) титрование соли сильного основания и слабой кислоты сильной кислотой;
- в) титрование соли слабого основания и сильной кислоты щелочью;
- г) титрование с образованием осадков малорастворимых солей.

Главное условие использования кондуктометрического титрования заключается в том, что при проведении титрования в разбавленных растворах, когда  $\lambda_i = \lambda_{i,\infty}$ , в результате реакции, протекающей при титровании, должен значительно меняться ионный состав системы, причем желательно, чтобы это изменение было связано с исчезновением или появлением в системе подвижных ионов гидроксония и гидроксила.

#### **2.4.5. Определение констант ионизации кондуктометрическим методом**

Рассмотрим, как можно на основе данных кондуктометрии определить константу ионизации слабой кислоты НА.

В водном растворе слабого основания протекают следующие реакции:

1.  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad x_1;$
2.  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \quad x_2.$

Составим балансовые уравнения для компонентов этих реакций:

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{HA},0} - x_2;$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_1 + x_2;$$

$$c_{\text{OH}^-} = x_1;$$

$$c_{\text{A}^-} = x_2.$$

Уравнения законов, характеризующих ионные равновесия в такой системе, имеют вид:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{[c]^2} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{[c]^2};$$

$$K_a^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}[c]} = \frac{x_2(x_1 + x_2)}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

Анализ проводят в разбавленных растворах, поэтому подвижность ионов можно принять равной их предельным подвижностям  $\lambda_i = \lambda_{i\infty}$ .

Удельная электропроводность исследуемой системы равна сумме вкладов, создаваемых каждым видом ионов:

$$\kappa = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_{\text{A}^-} \lambda_{\text{A}^-},$$

или (после преобразования):

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + x_2 (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}).$$

Решая систему уравнений, можно рассчитать плотности глубин первой и второй реакций, а затем и константу ионизации слабой кислоты. Если известно, что  $K_a^c \gg K_{\text{H}_2\text{O}}^c$ , то  $x_2 \gg x_1$  и система уравнений упрощается:

$$K_a^c = \frac{x_2^2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

Причем если  $x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \ll x_2 (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , то  $\kappa = x_2 (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$ .

Отсюда легко найти  $x_2 = \frac{\kappa}{\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$ .

Обычно проводят несколько измерений удельной электропроводности раствора слабой кислоты различной концентрации. Каждый раз вычисляют плотность глубины реакции ионизации и величину константы ионизации, затем данные усредняют.

Еще один вариант нахождения константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания по данным кондуктометрии основан на уравнении

Аррениуса в форме  $\alpha = \lambda_c / \lambda_\infty$  и законе разведения Оствальда:  $K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}$ .

Из формы уравнения закона Оствальда следует, что речь идет об одноосновной кислоте типа НА. Этот вариант графический. Подставляя выражение для степени электролитической диссоциации в закон разведения, получим

$$K_a = \frac{c_0 \lambda^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \lambda/\lambda_\infty)}.$$

Для графического решения это соотношение нужно линеаризовать. Линейное уравнение получается в виде

$$\lambda c = K_a \frac{\lambda_\infty^2}{\lambda} - K_a \lambda_\infty.$$

Если принять, что в нашем линейном уравнении  $y = ax + b$  под  $y$  понимается  $\lambda c$ , а под  $x$  — величина, обратная эквивалентной электропроводности, т. е.  $1/\lambda$ , то по графической зависимости  $\lambda c = f(1/\lambda)$  можно определить и константу ионизации слабой кислоты, и величину предельной эквивалентной электропроводности (рис. 2.9). Угловым коэффициентом прямой равен  $K_a \lambda_\infty^2$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $-K_a \lambda_\infty$ .

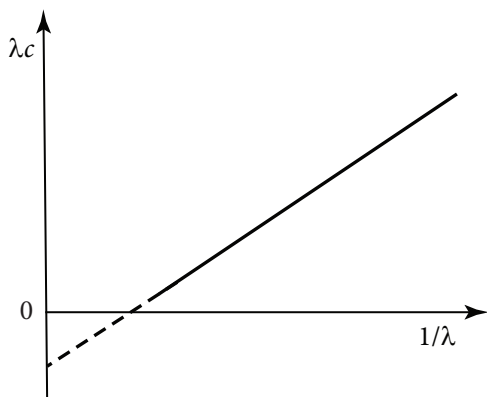


Рис. 2.9. Определение физико-химических констант с использованием данных об электропроводности растворов слабых соединений

#### 2.4.6. Использование кондуктометрии для решения обратной задачи кинетики

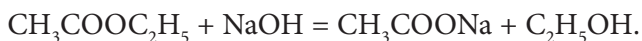
Обратная задача кинетики — это определение каким-либо способом константы скорости реакции. При использовании кондуктометрического метода анализа для исследования кинетики нужно, чтобы в системе, в которой протекает реакция, были ионы (причем концентрация ионов должна меняться по ходу процесса) и чтобы между электропроводностью всего раствора и концентрацией ионов была линейная зависимость.

В реакционном пространстве — объеме раствора в начальный момент находятся только частицы (молекулы и ионы), которые получаются из исходных веществ. Электропроводность раствора будет определяться начальными концентрациями ионов.

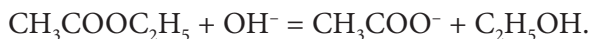
По ходу протекания реакции концентрация ионов исходного вещества будет уменьшаться, так как оно будет расходоваться. Если бы продуктом реакции были нейтральные частицы, то и электропроводность тоже бы уменьшалась. Но если продуктом реакции являются тоже ионы (другие по природе), то как будет меняться электропроводность раствора по ходу реакции, зависит от со-

отношения подвижностей имеющих ионов. Известно, что подвижность большинства ионов примерно одинакова. Только два иона — ион гидроксония и ион гидроксила — имеют аномально высокую по сравнению с другими ионами подвижность. Если в результате реакции они расходуются или, наоборот, появляются, то электропроводность всей реакционной смеси будет определяться именно их концентрацией.

Рассмотрим простую реакцию второго порядка, а именно реакцию омыления эфира (этилацетата) щелочью (NaOH):



Уточним, какие ионы имеются в системе, для этого запишем реакцию в ионном виде:



Из этого уравнения видно, что в системе по ходу протекания реакции будет уменьшаться количество гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$  и расти количество анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Как известно, подвижность этих ионов несопоставима, так как ион гидроксила обладает аномальной подвижностью.

Согласно правилу аддитивности, удельная электропроводность  $\kappa$  всей реакционной смеси (т.е. смеси, в которой протекает исследуемая реакция) в любой момент времени  $\tau$  равна сумме вкладов, вносимых в электропроводность ионами  $\text{Na}^+$  ( $\kappa_{\text{Na}^+}$ ), ионами  $\text{OH}^-$  ( $\kappa_{\text{OH}^-}$ ) и анионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\kappa_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ):

$$\kappa_\tau = \kappa_{\text{Na}^+} + \kappa_{\text{OH}^-} + \kappa_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

Удельная электропроводность  $\kappa_k$  связана с эквивалентной электропроводностью соотношением

$$\kappa_k = \lambda_k c_k.$$

Учитывая это соотношение, уравнение можно записать следующим образом:

$$\kappa_\tau = \lambda_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

Обычно используют довольно разбавленные растворы, в которых суммарная концентрация ионов небольшая. Поэтому можно принять подвижность любого вида ионов равной их предельной подвижности  $\lambda_{k,\infty}$ .

Общее выражение для вычисления удельной электропроводности содержит в себе так называемые «текущие» концентрации ионов участников реакции. Составим балансовые соотношения, которые позволят выразить эти концентрации через плотность глубины реакции  $x$  омыления эфира щелочью.

Очевидно, что концентрация ионов натрия будет оставаться постоянной в течение всей реакции, и она будет равна начальной концентрации щелочи:

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{щ},0}.$$

Концентрация гидроксильных ионов будет равна:  $c_{\text{OH}^-} = c_{\text{щ},0} - x$ ; текущая концентрация ацетатных ионов  $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = x$ . Заметим, что в начальный момент ацетатных ионов в системе не было, т. е.  $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-,0} = 0$ .

Подставив эти значения в уравнение для расчета электропроводности в любой момент времени и преобразовав полученное выражение, получим

$$\kappa_\tau = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})c_{\text{щ},0} - (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})x.$$

Когда реакция еще не протекает, т. е. при  $\tau = 0$ , плотность глубины тоже равна 0. Тогда

$$\kappa_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})c_{\text{щ},0}.$$

Выразим из этого уравнения текущую концентрацию щелочи:

$$c_{\text{щ},0} = \frac{\kappa_0}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}}.$$

Теперь преобразуем полученное ранее выражение для текущей электропроводности, чтобы выразить плотность глубины реакции:

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_\tau}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

В этом соотношении уже четко прослеживается связь между текущей удельной электропроводностью  $\kappa_\tau$  и текущей плотностью глубины реакции  $x$ . Следовательно, метод кондуктометрии для исследования кинетики такой реакции использовать можно.

Кинетика исследуемой реакции соответствует кинетике второго порядка, т. е. интегральное кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$k\tau = \frac{1}{(c_{\text{эф},0} - c_{\text{щ},0})} \ln \frac{c_{\text{щ},0}(c_{\text{эф},0} - x)}{c_{\text{эф},0}(c_{\text{щ},0} - x)}.$$

Анализ последнего уравнения показывает, что, располагая данными о начальных концентрациях щелочи и эфира, для нахождения величины константы скорости реакции нужно зафиксировать текущие концентрации щелочи

и эфира ( $c_{\text{ш},0} - x$ ) и ( $c_{\text{эф},0} - x$ ) в определенное время. Для большей точности лучше использовать графический метод определения константы скорости реакции. Тогда экспериментальные значения текущих концентраций реагентов нужно перевести в логарифмический формат и построить графическую зави-

симость в координатах:  $\ln \frac{(c_{\text{эф},0} - x)}{(c_{\text{ш},0} - x)}$ ;  $\tau$ . Угловым коэффициентом полученной пря-

мой позволит определить константу скорости реакции.

Текущую концентрацию щелочи можно найти по уравнению

$$c_{\text{ш},0} - x = \frac{\kappa_0}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}} - \frac{\kappa_0 - \kappa_\tau}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R'COO}^-}}.$$

Текущую концентрацию эфира найти сложнее. Тут возможны несколько вариантов условий проведения реакции.

При равенстве начальных концентраций эфира и щелочи  $c_{\text{эф},0} = c_{\text{ш},0}$  концентрация эфира ( $c_{\text{эф},0} - x$ ) в любой момент времени совпадает с концентрацией щелочи ( $c_{\text{ш},0} - x$ ).

Если начальная концентрация эфира меньше, чем начальная концентрация щелочи ( $c_{\text{эф},0} < c_{\text{ш},0}$ ), реакция завершается полным исчерпыванием эфира ( $c_{\text{эф},\infty} = 0$ ), следовательно, плотность глубины реакции в момент окончания процесса равна:

$$x_\infty = c_{\text{эф},0} = c_{\text{ш},0} - c_{\text{ш},\infty}.$$

Следовательно,

$$c_{\text{эф},0} = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R'COO}^-}},$$

где  $\kappa_\infty$  — удельная электропроводность раствора по окончании реакции.

Из этих уравнений получается, что текущая концентрация эфира может быть найдена как

$$c_{\text{эф},0} - x = \frac{\kappa_\tau - \kappa_\infty}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R'COO}^-}}.$$

Следовательно, если процесс омыления эфира щелочью организован таким образом, что концентрации щелочи и эфира одинаковы или концентрация щелочи больше, чем концентрация эфира,  $c_{\text{ш},0} \geq c_{\text{эф},0}$ , то текущие концентрации

щелочи ( $c_{\text{щ},0} - x$ ) и эфира ( $c_{\text{эф},0} - x$ ) в любой момент времени могут быть рассчитаны по значениям удельной электропроводности растворов в это время.

Расчетные уравнения упрощаются, если начальная концентрация эфира известна заранее.

$$c_{\text{эф},0} - x = c_{\text{эф},0} - \frac{\alpha_0 - \alpha_\tau}{\lambda_{\text{ОН}^-} - \lambda_{\text{R}'\text{COO}^-}}.$$

Тогда не нужно ожидать конца реакции для измерения удельной электропроводности в момент окончания процесса  $\alpha_\infty$ .

В случае, если  $c_{\text{щ},0} < c_{\text{эф},0}$ , реакция завершается при полной выработке щелочи ( $c_{\text{щ},\infty} = 0$ ) и для выражения текущих концентраций реагентов недостаточно одних лишь кондуктометрических данных.

Чтобы иметь возможность вычислить константу скорости реакции, первоначально нужно подтвердить, что кинетика реакции соответствует именно этому порядку. Это подтверждение получается, если экспериментальные точки хорошо «уложатся» по прямой линии в соответствующих координатах. В случае нашей рассматриваемой реакции это могут быть или координаты

$\ln \frac{(c_{\text{эф},0} - x)}{(c_{\text{щ},0} - x)}$ ;  $\tau$ , если начальные концентрации эфира и щелочи не одинаковы,

или координаты  $1/(c_{\text{щ},0} - x)$ ;  $\tau$ , если концентрации щелочи и эфира одинаковы.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие явления можно отнести к неравновесным в растворах электролитов?
2. В чем главное различие между растворами электролита и металлическими проводниками в переносе электрического тока?
3. От каких факторов зависит электропроводность растворов электролитов?
4. Что такое стоковский радиус иона?
5. Влияет ли сольватация ионов на электропроводность?
6. Как зависит электропроводность растворов электролитов от напряженности электрического поля?
7. Как, используя кондуктометрию, можно определить концентрацию веществ в растворах электролитов?
8. Можно ли, используя кондуктометрию, найти кинетические характеристики процесса?



### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

#### 3.1. Условие равновесия фаз в электрохимической системе

Очевидно, что в случае электрохимических систем в фундаментальном уравнении Гиббса нужно будет учесть и число заряженных частиц, которые имеются в системе наряду с незаряженными, и величину заряда этих частиц.

Так, для однофазной электрохимической системы фундаментальное уравнение Гиббса будет иметь вид:

$$dU = TdS - pdV + \varphi dq + \sum_{i=1}^{i=r} \mu_i dn_i + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k,$$

где  $q$  — заряд системы;  $\varphi$  — электрический потенциал;  $n_i$  и  $n_k$  — числа молей заряженных и незаряженных частиц соответственно.

Величина заряда  $q$  будет равна:

$$q = \sum_{i=1}^{i=r} z_i F n_i,$$

где  $z_i$  — количество моль-эквивалентов ионов вида  $i$ , приходящихся на 1 моль;  $F$  — число Фарадея (96 500 Кл/моль).

После учета выражения для электрического заряда и преобразования фундаментального уравнения Гиббса получим следующую формулу:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{i=r} (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k dn_k.$$

Причем выражение  $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$  называется электрохимическим потенциалом. Логично рассматривать электрохимический потенциал как сумму двух вкладов. Первое слагаемое соответствует химической работе, которая совершается при добавлении к системе постоянного состава, не несущей заряда, бесконечно малого количества вещества  $n$ . Второе слагаемое равно работе переноса заряда внутрь фазы с потенциалом  $\varphi$ .

Электрохимический потенциал определяет направление электродного процесса. При равновесии происходит выравнивание электрохимических потенциалов и внутри каждой фазы, и в системе в целом.

Условия фазового равновесия для ионных систем, таким образом, будут следующие:  $T^\alpha = T^\beta$ ;  $p^\alpha = p^\beta$ ;  $(\tilde{\mu}_k)^\alpha = (\tilde{\mu}_k)^\beta$ .

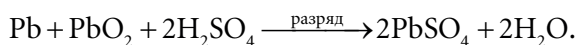
### 3.2. Обратимые электроды и гальванические элементы

В металлах и полупроводниках (проводники первого рода) ток переносится электронами, а в растворах (проводники второго рода) — ионами. Ток через границу металл — раствор проходит в том случае, если на этой границе возможен процесс, позволяющий току сменить носитель электричества. Таким процессом является гетерогенная реакция, называемая электрохимической или электродной реакцией. В ней участвуют и электроны и ионы.

Электрод — это двухфазная система, состоящая из проводника первого и второго рода. Обратимым электродом называют такой, у которого в месте соприкосновения электрода с электролитом, при перемене направления тока, совершается химическое превращение, как раз обратное тому, что совершалось при первоначальном направлении тока. Электрод, не удовлетворяющий этому требованию, носит название необратимого. Пример обратимого электрода: цинк, погруженный в раствор соли цинка. Если поместить цинк в разбавленную серную кислоту, то анодным процессом с таким электродом будет окисление цинка, а катодным процессом — восстановление водорода, т.е. при перемене направления тока происходит не смена направления процесса, а начинает протекать совершенно иной процесс. В таком сочетании металл — раствор цинковый электрод является необратимым, и любая электрохимическая цепь с ним тоже будет необратимой.

Электрохимические цепи — системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита (или двух электролитов) и находящихся в контакте друг с другом. Первый тип ЭЦ — это электролизеры, в них осуществляется протекание химических реакций за счет прохождения постоянного тока через раствор. Второй тип ЭЦ — это гальванические элементы (ГЭ). В них

за счет протекания химической реакции вырабатывается электрический ток. В обратимых электрохимических системах эти различия исчезают, поэтому их можно рассматривать и в качестве гальванических элементов, и в качестве электролизеров. Для обратимой работы ГЭ должны выполняться два требования: 1) обратимость материальных потоков в системе; 2) обратимость энергетических потоков. Пример элемента, обладающего обратимостью материальных потоков, — свинцовый аккумулятор. При разряде реакция протекает в прямом направлении, при зарядке — в обратном:



При разряде свинцовый аккумулятор работает как источник тока (гальванический элемент), а при зарядке — как электролизер. При этом за счет пропускания тока от внешнего источника из сульфата свинца получается чистый свинец на одном электроде и диоксид свинца на другом электроде. Обратимость энергетических потоков в применимости к аккумулятору означает, что количество энергии при зарядке аккумулятора должно быть равно количеству энергии при его разряде. То есть не должно быть потерь энергии. Сила тока во внешней цепи должна стремиться к нулю, иначе потери энергии на выделение джоулева тепла неизбежны.

С помощью обратимых ГЭ удобно определять термодинамические характеристики химических и электрохимических процессов. Основным показателем для такого анализа является электродвижущая сила (ЭДС) обратимого ГЭ. Ее обозначают  $E$ .

Напряжение между электродами обратимого ГЭ при разомкнутой внешней цепи называется ЭДС обратимого ГЭ. Реально для измерения величины ЭДС при разомкнутой внешней цепи используют приборы с высоким внутренним сопротивлением — потенциометры или вольтметры, которые практически не потребляют тока, поэтому внешнюю цепь при измерении можно считать разомкнутой.

Величина  $E$  позволяет найти работу, которую можно получать при превращении одного моля реагирующих веществ на электродах. Прохождение тока через электрохимическую цепь сопровождается переносом ионов.

Затраченная на это электрическая работа равна произведению перенесенного заряда на напряжение:

$$A_{\text{эл}} = Uq.$$

В рассматриваемом случае напряжение обратимого ГЭ равно его ЭДС:  $U = E$ .

Количество электричества при превращении одного моля вещества по закону Фарадея составляет  $q = zF$ , поэтому

$$A_{\text{эл}} = zFE.$$

Если процесс проводится обратимо, то при постоянных  $p$  и  $T$  эта работа (электрическая работа) равна убыли энергии Гиббса в итоговой реакции.

Источником электрической энергии является энергия Гиббса итоговой химической реакции, протекающей в ГЭ:

$$-\Delta_r g = A_{\text{эл}} = zFE.$$

Одним из важных условий возможности превращения энергии химической реакции в электрическую работу является пространственное разделение реакций окисления и восстановления.

Известно, что если погрузить цинк в раствор сульфата меди, то самопроизвольно будет протекать реакция  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ , в результате которой атомы цинка окисляются, а ионы меди восстанавливаются. При этом вся энергия химической реакции переходит в тепловую энергию. А вот если разделить процессы окисления цинка и восстановления меди (II) и осуществить передачу электронов через внешнюю цепь, то энергию этой химической реакции можно использовать для совершения работы — электрической. Тот электрод в гальваническом элементе, на котором происходит окисление, называется анодом, а реакция окисления — анодной. Электродный потенциал анода меньше (более отрицателен), чем электродный потенциал катода. Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а реакция — катодной, при схематичном изображении электрода он располагается справа. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления.

Электрохимическая цепь должна заканчиваться одинаковыми по своему химическому составу металлами. Тогда она правильно разомкнута. В этом случае разность потенциалов на концах цепи можно измерить, ведь разность потенциалов без погрешностей можно измерить только между одинаковыми по природе фазами.

Это уравнение показывает, что величина скачка потенциала, возникающего на границе раздела между металлом и раствором, зависит от активности потенциалопределяющих веществ. Недостатком этого уравнения является то, что невозможно измерить экспериментально скачок потенциала между двумя разными по природе фазами.

Электродвижущая сила правильно разомкнутого гальванического элемента равна алгебраической сумме скачков потенциалов на границах раздела фаз.

Если существует равновесие на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока, то электрохимическая цепь равновесна.

Напряжение в электрохимической цепи при этом достигает максимального значения. Это напряжение называют электродвижущей силой и обозначают  $E$ .

У любой правильно разомкнутой электрохимической цепи можно измерить ЭДС. Для этого существуют специальные методы: метод высокоомного вольтметра и компенсационный метод.

Величину ЭДС можно измерить только при отсутствии тока в цепи.

### **3.3. Возникновение межфазного скачка потенциалов в электрохимических системах**

Экспериментально установлено, что при контакте двух разных по природе фаз на границе между ними возникает разность потенциалов. Этот скачок потенциалов связан или с частичным переходом электронов через границу раздела (из одной фазы в другую), или с адсорбцией дипольных молекул и ионов на границе раздела. При этом без нарушения электронейтральности всей электрохимической системы происходит некоторое упорядочивание положительных и отрицательных зарядов на границе раздела фаз и получается, что одна из фаз содержит избыток положительных зарядов, а другая — избыток отрицательных зарядов. Заряды сосредотачиваются в приповерхностных слоях фаз: формируется двойной электрический слой (ДЭС). Рассмотрим подробнее несколько случаев формирования двойного электрического слоя. Причин его возникновения может быть несколько:

- 1) адсорбция, когда, например, на границе жидкость — воздух диполи растворителя будут обращены к поверхности раздела определенным концом;
- 2) выход на небольшое расстояние электронного газа из кристаллической решетки в вакууме (электронный хвост);
- 3) разная скорость прохождения ионов через поры мембраны (мембранный скачок потенциала);
- 4) выход ионов металла из кристаллической решетки металла, погруженного в раствор своей соли, или, наоборот, подход ионов металла из раствора в поверхность металла и т. д.

Для электрохимических систем особо интересен последний случай. Рассмотрим его подробнее. Известно, что если металл поместить в раствор его соли, то на границе металл — раствор тоже возникнет скачок потенциала.

Иногда природа металла такова, что ионы металла из кристаллической решетки переходят в раствор и находятся вблизи границы металл — раствор, а в приповерхностном слое металла наблюдается избыток отрицательно заряженных частиц — электронов. В этом случае поверхность металла заряжается отрицательно. Но в некотором диапазоне концентраций и для каких-то иных металлов возможны случаи, когда ионы металла подходят к поверхности металла и восстанавливаются на ней. Тогда поверхность заряжается положительно.

Двойной электрический слой на границе металл — раствор может возникать под действием электростатических сил и сил специфической адсорбции.

Если серебряный электрод поместить в раствор азотнокислого серебра, то возникает обратимый процесс:  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ .

Экспериментально установлено, что равновесие наступает не сразу, а спустя какое-то время после контакта металла с раствором. Если концентрация раствора велика, то скорость прямой реакции больше скорости обратной, и тогда происходит осаждение серебра на электроде. При этом при восстановлении расходуются электроны металла, и он приобретает положительный заряд. Оставшиеся в растворе избыточные анионы  $\text{NO}_3^-$  под действием электростатического притяжения подходят к положительно заряженной поверхности серебра, образуя двойной электрический слой.

Название «двойной электрический слой» связано с тем, что положительные и отрицательные заряды пространственно разделены, т. е. возникает область, имеющая преимущественно положительный заряд, и область с преимущественно отрицательным зарядом. По аналогии с электрическими конденсаторами обе заряженные части этого слоя называют обкладками. В результате изменения электродного потенциала процесс перехода ионов серебра на поверхность металла замедляется. Наступает состояние динамического равновесия. Если, наоборот, взять разбавленный раствор азотнокислого серебра, то вначале будет преобладать обратный процесс — процесс перехода ионов серебра из кристаллической решетки в раствор. На электроде будут оставаться свободные электроны, поверхность металла будет заряжаться отрицательно, и к ней электростатическими силами будут притягиваться противоположно заряженные по отношению к поверхности металла катионы серебра. Опять будет образовываться ДЭС, но в этом случае его положительная обкладка (из катионов серебра) будет находиться в растворе, а отрицательная (из электронов) — на металле. Таким образом, в зависимости от концентрации раствора электролита обменный процесс вначале может протекать и в прямом и в обратном направлении до достижения равновесия. Кстати, можно подобрать такую концентрацию, при которой равновесие установится уже в самом начале, и двойной электриче-

ский слой за счет обменной реакции образовываться не будет. Такие растворы называют нулевыми.

Причиной образования двойного электрического слоя на границе электрод — раствор могут быть не только электростатические силы, но и силы специфической адсорбции.

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на поверхности раздела между двумя фазами по сравнению с концентрацией в одной из этих фаз. Адсорбция, возникающая в результате действия электростатических сил, называется физической. Адсорбция, связанная с химическим взаимодействием между адсорбатом и адсорбентом, называется хемосорбцией или специфической адсорбцией. В качестве примера можно рассмотреть систему, представляющую собой металл платину в растворе иодистого калия. Платиновый электрод инертен, он не будет давать свои ионы в раствор, т. е. обменной реакции у платины с раствором KI не происходит. Но известно, что ионы  $I^-$  адсорбируются на поверхности металлов. В результате хемосорбции концентрация ионов  $I^-$  на поверхности платины становится выше, чем в объеме раствора. Вещества, способные к специфической адсорбции на электроде, называются поверхностно-активными. Далее за счет электростатического притяжения к адсорбированным ионам  $I^-$  подходят противоположно заряженные ионы  $K^+$ . Надо отметить, что ионы  $I^-$  образуют с электродом поверхностное химическое соединение. Связь между хемосорбированными частицами и металлом более прочна, чем при физической адсорбции, которая происходит под действием кулоновских сил. Если ДЭС образуется за счет хемосорбции на незаряженной поверхности металла, то обе обкладки ДЭС находятся в растворе.

Двойной электрический слой приближенно можно сравнить с электрическим конденсатором, поле которого уравнивает стремление ионов к переходу из одной фазы в другую, возникающее под действием химических потенциалов. У этого слоя имеются так называемые плотная часть и диффузная часть. Толщина плотной части двойного слоя составляет 0,3–0,6 нм. При наличии в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) толщина поверхностного слоя возрастает до 0,6–1,5 нм за счет адсорбции этих веществ.

Тепловое движение и градиент концентраций стремятся перевести ионы из плотной части ДЭС (так называемого слоя Гельмгольца) внутрь раствора электролита.

Считается, что общий скачок потенциала между фазами включает не только скачок потенциала в двойном слое, но еще и контактный и адсорбционный скачки потенциалов. Контактный скачок связан с тем, что электронное облако частично выходит за пределы металла в раствор. В результате в растворе возникает избыточный отрицательный заряд и появляется скачок потенциала



между плоскостями, лежащими в растворе и в металле. Адсорбционный скачок связан с определенным образом ориентированными на поверхности металла диполями растворителя или молекулами ПАВ (диполи могут быть ориентированы как положительными концами к металлу, так и отрицательными). Разность потенциалов между любой точкой первого и любой точкой второго металла называют гальвани-потенциалом. Появление гальвани-потенциала вызвано различием химических сил, действующих в граничном слое на электроны со стороны каждого из металлов. Равнодействующая этих сил вызывает переход электронов из одного металла в другой, при этом один из металлов заряжается отрицательно, а другой из-за недостатка электронов — положительно. Избыточные положительные и отрицательные заряды накапливаются вблизи поверхности раздела и образуют двойной электрический слой. Возникающее в пределах этого слоя электрическое поле препятствует дальнейшему переходу электронов, в конце концов устанавливается равновесие, при котором действие электрических и химических сил уравнивается.

Если рассматривать только скачок потенциала в ионном двойном слое, то можно утверждать, что при переходе заряженной частицы (иона) из одной фазы в другую совершается работа против химических и электрических сил.

Скачок потенциала, который возникает *при установлении равновесия* на границе электрод — раствор, называется *равновесным потенциалом*.

#### *Процессы на электродах. Электродный потенциал*

Термодинамика возникновения электродных потенциалов была в основных чертах разработана Гуггенгеймом. Он показал, что электродный потенциал возникает в результате разницы химических потенциалов металла и раствора.

Известно, что необходимым условием равновесия между контактирующими заряженными фазами ( $p, T = \text{const}$ ) является равенство электрохимических потенциалов всех компонентов в этих фазах.

Рассмотрим вывод уравнения, связывающего скачок потенциала на границе двух разных фаз (фаза 1 и фаза 2) с характеристиками ионов.

Электрохимический потенциал частицы  $i$  в фазах (1) и (2) находится по формулам:

$$\tilde{\mu}_i^{(1)} = \mu_i^{(1)} + z_i F \varphi^{(1)},$$

$$\tilde{\mu}_i^{(2)} = \mu_i^{(2)} + z_i F \varphi^{(2)},$$

где  $\mu_i^{(1)}, \mu_i^{(2)}$  — химические потенциалы частицы в фазах (1) и (2);  $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}$  — электростатические потенциалы в фазах (1) и (2), т. е. работы по переносу единицы заряда из этих фаз в бесконечно удаленную точку в вакууме.



При равновесии электрохимические потенциалы равны, т. е.

$$\mu_i^{(1)} + z_i F \varphi^{(1)} = \mu_i^{(2)} + z_i F \varphi^{(2)}.$$

Отсюда скачок потенциала между фазами 1 и 2 равен:

$$\Delta_{(1)}^{(2)} \varphi = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \frac{\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}}{z_i F}.$$

Скачок потенциала между двумя фазами, или разность потенциала между двумя фазами, или гальвани-потенциал, определяется разностью химических потенциалов равновесных фаз.

Используя полученное выражение, рассмотрим различные скачки потенциалов.

*Контактная разность потенциалов* (контактный потенциал) возникает на границе металл ( $M_1$ ) — металл ( $M_2$ ) и определяется разностью работ выхода электрона:

$$\Delta \varphi_{M_1|M_2} = \frac{\mu_e^{(M_2)} - \mu_e^{(M_1)}}{F}.$$

*Скачок потенциала на границе двух растворов*

Мембранами называют перегородки, обладающие разной проницаемостью для разных сортов ионов. По механизму проницаемости мембраны делятся на пористые и ионообменные.

Пористые мембраны обладают разной проницаемостью для разных частиц вследствие определенного размера своих пор. В результате возникшего перераспределения зарядов в системе с одной стороны мембраны создается избыток зарядов одного знака, с другой стороны — противоположного знака. За счет электростатического притяжения эти ионы группируются около мембраны, создавая мембранную разность потенциалов, которая при установлении равновесия достигает некоторой равновесной величины

На границе двух растворов, разделенных полупроницаемой мембраной, тоже возникает двойной электрический слой за счет различия в подвижностях ионов электролита. Скачок потенциала в таком двойном электрическом слое называется *диффузионным потенциалом*.

Причиной возникновения диффузионного потенциала является различие в подвижности ионов электролита. Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью, поэтому поверхность соприкосновения двух растворов заряжается положительно со стороны разбавленного раствора (если катион движется быстрее аниона).

Образуется двойной электрический слой с соответствующим скачком потенциала. Эта разность потенциалов ускоряет медленные ионы и замедляет более подвижные, пока не наступит состояние, когда скорости ионов сравняются и результирующий ток станет равен нулю. Стационарная разность потенциалов в пограничном слое между растворами называется *диффузионным потенциалом*.

Для 1-1-зарядного электролита диффузионную разность потенциалов можно найти по уравнению

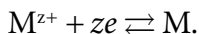
$$\varphi_{L_1|L_2} = \Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

где  $\lambda_+^0, \lambda_-^0$  — предельные молярные подвижности ионов.

Величина  $\Delta\varphi_{\text{диф}}$  мала. Так как  $\Delta\varphi_{\text{диф}}$  довольно трудно экспериментально определить, его стараются устранить с помощью солевого мостика. Последний содержит концентрированный раствор электролита, молярные электрические проводимости ионов которого примерно одинаковы. Это KCl, KNO<sub>3</sub>. Солевой мостик располагается между растворами электролитов, и вместо одной жидкостной границы возникают две. Так как концентрация ионов в растворе солевого мостика существенно выше, чем концентрация ионов в растворе электролитов цепи, то диффундируют практически только ионы солевого мостика. На каждой границе солевого мостика и раствора возникают диффузионные потенциалы, но они очень малы (так как подвижности ионов раствора близки) и обратны по знаку. Их суммой можно пренебречь.

#### *Скачки потенциала на границе металл — раствор соли*

Равновесие устанавливается между твердой фазой (атомами металла M и электронами) и жидкой фазой — ионами M<sup>z+</sup>:



Запишем, чему равны электрохимические потенциалы сосуществующих в равновесии фаз.

В твердой фазе атомы металла не заряжены, поэтому электрохимический потенциал атомов металла совпадает с их химическим потенциалом:

$$\tilde{\mu}_M^{\text{TB}} \equiv \mu_M^{\text{TB}}.$$

Электрохимический потенциал электрона будет равен:

$$\tilde{\mu}_e^{\text{TB}} = \mu_e^{\text{TB}} - F\varphi^{\text{TB}}.$$

Электрохимический потенциал ионов металла в растворе будет равен:

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{\text{ж}} = \mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + zF\varphi^{\text{ж}}.$$

Запишем равенство электрохимических потенциалов с учетом стехиометрии:

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{\text{ж}} + z\tilde{\mu}_e^{\text{TB}} = \tilde{\mu}_M^{\text{TB}},$$

$$\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + zF\varphi^{\text{ж}} + z\mu_e^{\text{TB}} - zF\varphi^{\text{TB}} = \mu_M^{\text{TB}}.$$

Из последнего соотношения можно выразить разность между электрическими потенциалами жидкой и твердой фаз, обозначив эту разность следующим образом:

$$\Delta\varphi_{M^{z+}|M} = \varphi^{\text{TB}} - \varphi^{\text{ж}} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + z\mu_e^{\text{TB}} - \mu_M^{\text{TB}}}{zF}.$$

Из анализа полученного уравнения можно сделать следующие выводы:

1. Если химический потенциал атомов металла существенно меньше, чем химический потенциал катионов металла в растворе, то разность потенциалов будет больше нуля. В этом случае будет наблюдаться переход ионов металла из раствора в твердую фазу, т. е. на его поверхность. Получится, что поверхность металла будет заряжена положительно, и его потенциал относительно раствора тоже будет положительным.

2. Если химический потенциал атомов металла будет значительно большим, чем потенциал катионов металла в растворе, то такой металл будет растворяться с образованием дополнительных катионов. Естественно, что поверхность металла будет заряжаться отрицательно.

Химический потенциал катионов  $\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}}$  зависит от активности ионов металла, присутствующих в растворе.

Если использовать модель идеального предельно разбавленного раствора, то выражение для химического потенциала катионов будет иметь вид:

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + RT \ln a_{M^{z+}}.$$

Подставив это соотношение в уравнение для вычисления скачка потенциалов, получим

$$\Delta\varphi_{M^{z+}|M} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + RT \ln a_{M^{z+}} + z\mu_e^{\text{TB}} - \mu_M^{\text{TB}}}{zF}.$$

Преобразуем полученное выражение таким образом, чтобы все постоянные величины были сгруппированы в одном месте:

$$\Delta\varphi_{M^{z+}|M} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + z\mu_e^{TB} - \mu_M^{TB}}{zF} + \frac{1}{zF} RT \ln a_{M^{z+}}.$$

Очевидно, что при постоянных давлении и температуре первое слагаемое в правой части полученного уравнения есть величина постоянная. Ее принято обозначать  $\Delta\varphi_{M^{z+},M}^{\circ}$ , часто ее называют разностью стандартных потенциалов межфазной границы металл — раствор соли металла.

$$\Delta\varphi_{M^{z+}|M} = \Delta\varphi_{M^{z+},M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Это уравнение впервые получил В. Нернст. Уравнение показывает, что величина скачка потенциала, возникающего на границе раздела между металлом и раствором, зависит от активности потенциалопределяющих веществ. Недостатком этого уравнения является то, что невозможно измерить экспериментально скачок потенциала между двумя разными по природе фазами.

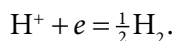
Электродный потенциал между двумя разнородными проводниками (разные металлы или металл — электролит) не может быть измерен никакими средствами. Из-за влияния химических сил нельзя использовать способы измерения, основанные на определении силы, действующей на единичный заряд. Если подсоединить измерительный прибор, то образуется еще одна граница между фазами, и ее электродный потенциал нужно учесть в измеряемой величине. Измерить можно только разность потенциалов между точками, находящимися в одной и той же по природе фазе.

### 3.4. Электродный потенциал

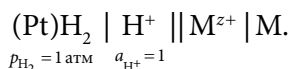
В электрохимии условились потенциалы всех электродов отсчитывать относительно потенциала стандартного водородного электрода. Стандартный водородный электрод (СВЭ) — это электрохимическая система, в которой активность ионов водорода равна единице, а давление газообразного водорода равно 1 атм.

Условная запись водородного электрода в схемах:  $H^+ \mid H_2 (Pt)$ .

Уравнение реакции:



Электродный потенциал любого электрода находится как ЭДС электрохимической цепи, состоящей из СВЭ и данного электрода, на котором происходит окислительно-восстановительная полуреакция. СВЭ всегда расположен слева, а исследуемый электрод — справа. Например, стандартный электродный потенциал металла М, погруженного в раствор его растворимой соли, содержащей ионы  $M^{z+}$ :



Реакции на электродах в таком гальваническом элементе:

— катодная (восстановление) — на правом электроде:  $M^{z+} + ze = M$ ;

— анодная (окисление) — на левом электроде:  $\frac{1}{2}H_2 = e + H^+$ ;

— итоговая реакция в ГЭ:  $\left(\frac{z+}{2}\right)H_2 + M^{z+} = M + (z^+)H^+$ .

ЭДС такого ГЭ называется электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале и обозначается  $\varepsilon_{M^{z+}|M}$  или  $\varepsilon_{M^{z+},M}$ .

Принятая водородная шкала является относительной, поэтому величина ЭДС может быть как положительной, так и отрицательной. В справочниках приводятся электродные реакции для различных электродов. Они всегда записываются как реакции, так как по определению они протекают на правом электроде ГЭ, т. е. там, где происходит восстановление (на левом идет окисление водорода в стандартном водородном электроде).

ЭДС гальванического элемента, обозначенного схемой, равна сумме скачков потенциала:

$$E = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}.$$

Используем выражение для скачка потенциала на границе металл — раствор:

$$E = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}.$$

Именно эта ЭДС принята за электродный потенциал  $\varepsilon_{M^{z+}|M}$ , значит

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}.$$

Если  $a_{ок}$  и  $a_{восст} = 1$ , то электродный потенциал будет называться стандартным электродным потенциалом данного электрода и обозначаться  $\varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ}$ .

Следовательно,

$$\varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ} = \Delta\varphi_{M|Pt} + \Delta\varphi_{H_2|H}^{\circ} + \Delta\varphi_{M^{z+}|M}^{\circ}.$$

Дальнейшее преобразование приводит к уравнению, известному как уравнение Нернста:

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = \varepsilon_{M^{z+}|M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{[c_k]}.$$

Связь между изменением стандартной мольной энергии Гиббса токообразующей реакции и стандартной ЭДС электрохимической цепи равна  $-\Delta_r g^{\circ} = zFE^{\circ}$ .

Получается, что если электродный потенциал — это ЭДС электрохимической цепи (слева водородный электрод, справа — исследуемый), то стандартный электродный потенциал можно рассчитать по формуле

$$\varepsilon^{\circ} = -\frac{\Delta_r h - T\Delta_r s}{zF},$$

где  $\Delta_r h$ ,  $\Delta_r s$  — мольные изменения энтальпии и энтропии в ходе химической реакции, протекающей в электрохимической цепи. Здесь нужно учитывать как исследуемый электрод, так и водородный электрод.

В числителе выражения стоит стандартная мольная энергия Гиббса, которая связана с константой равновесия:

$$\Delta_r g^{\circ} = -RT \ln K_r.$$

Поэтому величина стандартного электродного потенциала тоже связана с константой равновесия соответствующей реакции:

$$\ln K_r = \frac{zF\varepsilon^{\circ}}{RT}.$$

Применим к электрохимической системе определительное выражение для энергии Гиббса —  $\Delta_r g$ :

$$\Delta_r g = \Delta_r h - T\Delta_r s.$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r g}{\partial T} \right) = -\Delta_r s.$$

С другой стороны, изменение энергии Гиббса токообразующей реакции связано с ЭДС формулой

$$\Delta_r g = -zFE.$$

При протекании токообразующей реакции через цепь проходит  $z$  электронов. Решая совместно три последних уравнения, получим

$$E = -\left(\frac{1}{zF}\right)\left(\Delta_r h + T\left(\frac{\partial \Delta_r g}{\partial T}\right)_p\right).$$

Принято частную производную какой-либо величины по температуре называть температурным коэффициентом этой величины  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ . Теперь уравнение, связывающее ЭДС с термодинамическими функциями итоговой реакции, будет иметь вид:

$$E = -\frac{\Delta_r h}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

При этом  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r s}{zF}$  или  $\Delta_r s = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ .

Будем рассматривать только самопроизвольные реакции, для которых ЭДС положительна, т. е.

$$E = -\frac{\Delta_r h}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0.$$

Из этого неравенства нетрудно получить удобное для дальнейшего анализа уравнение. Известно, что при постоянном давлении величина энтальпии реакции совпадает с тепловым эффектом, если его рассматривать как выделяемое тепло, т. е.  $Q_p = -\Delta_r h$ .

$$A_{эл} = Q_p + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

### 3.5. Влияние различных факторов на электродный потенциал

На электродный потенциал влияют разные факторы.

Влияние активностей веществ, входящих в уравнение Нернста, происходит посредством увеличения активностей окисленных форм, смещающих потенциал в положительном направлении.

Влияние кислотности раствора на электродный потенциал проявляется в тех случаях, когда в электродных равновесиях участвуют ионы гидроксония или гидроксила (этот вопрос рассмотрим позже в разделе про типы электродов).

Влияние температуры на электродный потенциал может быть двояким: с одной стороны, множитель  $RT/zF$  увеличивается при росте температуры, с другой стороны, температурный коэффициент ЭДС будет определяться изменением энтропии в ходе реакции.

1. Если температурный коэффициент ЭДС отрицателен, то химическая реакция может быть только такой, в ходе которой энтальпия уменьшается, т. е. экзотермической, значит,  $Q_p = -\Delta_r h > 0$ . Следовательно,  $A_{эл} < Q_p$ , т. е. на совершение электрической работы расходуется не вся теплота химической реакции, а только часть ее. Остальное количество выделяемого при реакции тепла рассеивается в окружающую среду, и если поместить ГЭ в адиабатическую оболочку, он будет нагреваться. Энтропия итоговой реакции уменьшается.

2. Если температурный коэффициент ЭДС равен нулю, то итоговая реакция в ГЭ может быть только экзотермической. Изменения энтропии при протекании реакции не происходит. Электрическая работа равна выделяемому теплу,  $A_{эл} = Q_p$ . Избытка теплоты, который бы рассеивался в окружающую среду, нет, и температура ГЭ при работе его в адиабатической оболочке не изменяется.

3. Если температурный коэффициент ЭДС положителен, то о знаке изменения энтальпии нельзя ничего сказать, т. е. реакция может проходить как экзо- или эндотермической или без какого-либо теплового эффекта. Энтропия при протекании реакции возрастает. В этом случае электрическая работа будет больше, чем теплота химической реакции,  $A_{эл} > Q_p$ . Система будет брать недостающую энергию из окружающей среды, следовательно, при помещении ГЭ в адиабатическую оболочку гальванический элемент будет охлаждаться.

### 3.6. Вычисление ЭДС гальванического элемента

Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа для расчета мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания токообразующей реакции:

$$\Delta_r g = -RT \ln K_r + RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a_k]} \right)^{\nu_k}.$$



По определению константа равновесия реакции связана со стандартным мольным изменением энергии Гиббса реакции  $-RT \ln K_r = \Delta_r g^\circ$ .

С другой стороны известно, что  $\Delta_r g = -zFE$ .

Объединяя три последних выражения, запишем уравнение, показывающее, как можно рассчитать ЭДС гальванического элемента:

$$E = -\frac{1}{zF} \left[ \Delta_r g^\circ + RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k} \right].$$

Величина ЭДС ГЭ зависит от температуры и концентрации, поэтому сравнивать окислительно-восстановительную способность разных электродов принято при одинаковой единичной активности ионов и одинаковой температуре (298 K). Для этой цели вводится понятие стандартной ЭДС гальванического элемента:

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r g^\circ}{zF}.$$

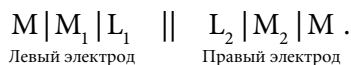
С учетом этого уравнение Нернста для токообразующей реакции в ГЭ имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{\nu_k}.$$

Это уравнение тоже часто называют уравнением Нернста. Только оно записано по всей итоговой реакции, а не по полуреакции на каком-либо электроде. Из этого уравнения вытекает первый способ вычисления ЭДС ГЭ: по суммарной реакции, протекающей в ГЭ.

Второй способ вычисления ЭДС гальванического элемента основан на том, что электродвижущая сила гальванического элемента, образованного любыми двумя электродами, равна разности их электродных потенциалов.

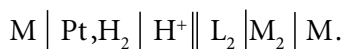
Рассмотрим, например, следующий ГЭ:



ЭДС такого ГЭ равна сумме скачков потенциалов:

$$E = \Delta\phi_{\text{M}|\text{M}_1} + \Delta\phi_{\text{M}_1|\text{L}_1} + \Delta\phi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\phi_{\text{M}_2|\text{M}}.$$

Электродный потенциал правого электрода — это ЭДС ГЭ:



Эта ЭДС равна:

$$\varepsilon_{\text{прав}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}}.$$

Электродный потенциал левого электрода — это ЭДС ГЭ:

$$\text{M} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{L}_1 \mid \text{M}_1 \mid \text{M}.$$

Эта ЭДС равна:

$$\varepsilon_{\text{лев}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_1|\text{M}_1} + \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{M}}.$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} &= \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}} - \\ &\quad - \Delta\varphi_{\text{M}|\text{Pt}} - \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+} - \Delta\varphi_{\text{L}_1|\text{M}_1} - \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{M}}. \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = \Delta\varphi_{\text{M}|\text{M}_1} + \Delta\varphi_{\text{M}_1|\text{L}_1} + \Delta\varphi_{\text{L}_2|\text{M}_2} + \Delta\varphi_{\text{M}_2|\text{M}}.$$

Из сравнения уравнений следует, что

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{прав}} - \varepsilon_{\text{лев}} = \varepsilon_+ - \varepsilon_-.$$

Для экспериментального определения величины электродвижущей силы используют либо метод высокоомного вольтметра, либо компенсационный метод. И в том и в другом случае добиваются практически отсутствия тока в цепи, так как это является главным условием корректного измерения ЭДС.

### 3.7. Классификация электродов. Применение метода ЭДС

Существует несколько подходов к классификации электродов гальванических элементов. Если рассматривать и природу электродной реакции, и участие в электродной реакции материала электрода, то все электроды можно разделить на три класса:

1. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция и материал электрода в ней участвует.
2. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция, но металл электрода в ней не участвует.
3. Электроды, в которых протекает обменная реакция.

Рассмотрение конструктивных особенностей разных электродов, уточнение областей использования и особенностей их эксплуатации подробно приведено в электронном ресурсе [2].

Метод, основанный на применении экспериментально определенной или теоретически вычисленной величины электродвижущей силы гальваническо-

го элемента, носит название метода ЭДС. В рамках данного учебного издания авторы не стали подробно рассматривать этот метод, отсылая читателей к электронным ресурсам [3, 4].

### Вопросы для самоконтроля

1. Чем обусловлена электропроводность в проводниках первого рода?
2. Чем переносится ток в проводниках второго рода?
3. Что называется гальваническим элементом?
4. Какую реакцию называют электродной?
5. Какой электрод называется обратимым?
6. Что такое ЭДС?
7. Что является источником электрической энергии в гальваническом элементе?
8. Что такое цепь с переносом?
9. Когда электрохимическая цепь правильно разомкнута?
10. Какие реакции называют катодными?
11. Как называется цепь, составленная из разных по природе электродов?
12. Что является причиной появления гальвани-потенциала?
13. Что называется электродным потенциалом?
14. Что такое стандартный водородный электрод?
15. Что такое стандартный электродный потенциал исследуемого электрода?
16. Чему равен стандартный электродный потенциал водородного электрода?
17. Что такое электрод первого рода?
18. Почему электрод первого рода называют электродом, обратимым относительно катиона?
19. Что называется амальгамой?
20. Схема устройства элемента Вестона.
21. Зачем в электролит в элементе Вестона добавляется серная кислота?
22. Что значит термин «платинированная платина»?
23. Как связаны между собой стандартные электродные потенциалы водородного электрода в кислой и щелочной средах?
24. Расскажите о хлорном электроде.
25. Запишите уравнение Нернста для реакции, протекающей в кислородном электроде.
26. Что такое электрод третьего рода? Где он используется?
27. Какие бывают окислительно-восстановительные электроды?
28. Что такое хингидрон?
29. Запишите реакцию, протекающую в хингидронном электроде.
30. В каком диапазоне концентраций ионов водорода можно использовать хингидронный электрод как индикаторный?

31. На чем основан принцип действия ионоселективных электродов?
32. Какие типы мембраны вы знаете?
33. Почему пористые мембраны мало используются в потенциометрии?
34. Укажите достоинства стеклянного электрода.
35. Как зависит потенциал стеклянного электрода от величины рН?
36. Что такое потенциал Доннана?
37. Что такое потенциал асимметрии?
38. Какую схему необходимо составить для измерения рН стеклянным электродом?

## 4. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 4.1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика — наука, изучающая протекание химической реакции или физико-химических процессов во времени; это раздел физической химии, в котором изучается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, излучения и других факторов. Химическая кинетика позволяет рассчитать время заданной степени превращения вещества и найти наиболее эффективные факторы воздействия на скорость химической реакции.

Скорость химической реакции зависит от пути прохождения реакции. Этот путь может быть представлен в виде суммы элементарных химических реакций. *Элементарная реакция* — это односторонний процесс превращения одних компонентов в другие. Она является совокупностью однотипных элементарных актов химического превращения. Большинство химических реакций не являются элементарными; они включают в себя несколько элементарных стадий, и являются *сложными реакциями*. Совокупность элементарных стадий представляет собой *механизм реакции*.

Стехиометрическое уравнение реакции отражает лишь материальный баланс процесса и, как правило, не соответствует реальному пути перехода исходных веществ в конечное состояние. В действительности почти всегда исходные реагенты сначала превращаются в неустойчивые промежуточные вещества — интермедиаты. Это частицы с высокой реакционной способностью, легко вступающие во взаимодействия как друг с другом, так и с исход-

ными веществами. В результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге и приводят к образованию продуктов.

Совокупность всех реакций, которые в данных условиях могут реально протекать в реакционной системе и в сумме реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты, называется *механизмом реакции*.

С точки зрения кинетики существует несколько принципов классификации химических реакций:

1) по агрегатному состоянию участников реакции все реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции — это реакции, в которых все реагенты находятся в одной фазе. Они бывают: а) газофазные, б) жидкофазные, в) твердофазные. В гетерогенных реакциях участники реакции находятся в разных фазах; реакция протекает на границе раздела фаз;

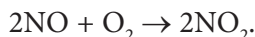
2) по специфике элементарного акта реакции делятся на: а) каталитические, б) некаталитические, в) фотохимические, г) электрохимические, д) цепные;

3) по числу стадий реакции бывают: а) простые (1-я стадия), б) сложные;

4) по обратимости реакций их можно разделить на: а) обратимые (двусторонние), б) необратимые.

*Простые реакции* — это реакции, в которых реагенты превращаются в продукты в результате однократного взаимодействия частиц.

*Сложные реакции* — это реакции, в которых реагенты превращаются в продукты в результате протекания двух и более простых реакций. О них будем говорить позже. Простые реакции как законченное превращение исходных веществ в продукты встречаются довольно редко. Примеры простых реакций:



Чаще простые реакции являются *элементарными стадиями* сложных реакций. В этом случае простые реакции называют *элементарными реакциями*. Можно дать еще такое определение: одностадийные реакции, в которых реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования каких-либо промежуточных соединений (интермедиатов), называются *элементарными реакциями*. Они протекают в соответствии со стехиометрическими уравнениями.

Простые (элементарные) реакции классифицируют по числу частиц, участвующих в превращении, — по молекулярности. *Молекулярность* может быть равна 1; 2 и реже 3. *Стадией* сложной реакции является совокупность двух эле-

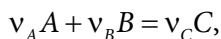
ментарных реакций: прямой и обратной (если это возможно по термодинамике). Раздел химической кинетики, в котором решается задача макроскопического описания химических процессов и их развития во времени и пространстве, называется *феноменологической или формальной кинетикой*. В этом разделе речь не идет о конкретном, истинном механизме процесса. Здесь экспериментальные данные описываются подходящим уравнением и определяются факторы, от которых зависит скорость процесса.

## 4.2. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции — это число однотипных элементарных актов химического превращения, совершающихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности.

При исследовании кинетических закономерностей на базе экспериментальных данных находят соотношения между различными измеряемыми величинами: концентрациями реагентов и временем; скоростями реакции и концентрациями; скоростями реакций и различными параметрами состояния системы.

Рассмотрим одностороннюю реакцию, протекающую в закрытой системе при постоянстве температуры и описываемую в общем виде уравнением



где  $A$  и  $B$  — реагенты (исходные вещества);  $C$  — продукт реакции;  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$  — стехиометрические коэффициенты, причем для исходных веществ они алгебраически отрицательны, а для продуктов — алгебраически положительны.

*Скорость простой химической реакции — это число элементарных актов (выраженных в молях), происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства.* Реакционное пространство — это часть пространства, которое ограничено контрольной поверхностью и включает внутри себя составляющие вещества — реагенты, интермедиаты и продукты, а также инертные по отношению к данной реакции компоненты. Реакционная система (реакционное пространство) может быть открытой или закрытой. Если на закрытую систему наложено дополнительное условие постоянства объема, то такая система статическая. Полагаем, что химическая реакция протекает при постоянной температуре в термически однородной системе.

Для простых гомогенных реакций можно также определить скорость реакции  $w$  как изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу

времени в единице объема, рассчитанное на единицу его стехиометрического коэффициента:

$$w = \frac{1}{\nu_k V} \left( \frac{dn_k}{d\tau} \right).$$

Зависимость между приращением числа молей компонента  $k$  и глубиной реакции  $dn_k = \nu_k d\xi$ , а также определительное выражение для *плотности глубины реакции* позволяют иначе записать выражение для скорости реакции:

$$d\xi = \frac{dn_k}{\nu_k};$$

$$x = \frac{\xi}{V};$$

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}.$$

Определение скорости реакции, данное ранее, справедливо для любого объема, но если объем постоянен, то его можно ввести под знак дифференциала и выражение скорости реакции преобразуется:

$$w_v = \frac{1}{\nu_k} \left( \frac{dc_k}{d\tau} \right),$$

где  $c_k$  — мольно-объемная концентрация компонента реакции  $k$ .

Нижний индекс у символа скорости свидетельствует, что реакция протекает при постоянном объеме. Часто в учебниках этот индекс не указывают, однако если в каких-либо кинетических уравнениях справа расположены концентрации, то очевидно, что процесс рассматривают именно при постоянном объеме.

Следует отметить, что при переменном объеме скорость реакции не будет равна производной концентрации по времени:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{d(n/V)}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{d\tau}.$$

В полученном выражении первый член указывает на изменение концентрации в ходе химической реакции, второй — на изменение концентрации при изменении объема системы.

Рассмотрим, как скорость реакции можно выразить через скорость изменения концентрации любого реагента, если в гомогенной системе простая химическая реакция протекает при постоянном объеме (мы и далее будем



рассматривать реакции, у которых объем системы постоянен и имеет смысл говорить о концентрации компонентов). Для простоты записи далее опустим нижний индекс «V».

Плотность глубины реакции ( $x$ ) определяет изменяющиеся во времени (или, как их называют в кинетике, «текущие») концентрации всех реагентов ( $c_k$ ) по следующему соотношению:

$$c_k = c_{k,0} + \nu_k x$$

( $c_{k,0}$  — концентрация реагента  $k$  при времени, равном нулю).

В общем виде приращение концентрации любого компонента связано с приращением плотности глубины реакции соотношением

$$dc_k = \nu_k dx.$$

Плотность скорости реакции (или скорость реакции при постоянном объеме) может быть выражена как

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{d(\xi/V)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} \quad \text{или} \quad w = \frac{1}{\nu_k} \frac{dc_k}{d\tau}.$$

Скорость химической реакции можно определить по изменению концентрации одного из компонентов реакции. По мере протекания скорость реакции будет уменьшаться.

### 4.3. Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ

Зависимость скорости простой гомогенной реакции ( $w$ ) от концентрации исходных реагентов ( $c_k$ ) определяется *основным постулатом химической кинетики* (или законом скорости, или законом действующих масс для кинетики), сформулированным К. Гульдбергом и П. Вааге в 1879 г.:

$$w = k \prod_k \left\{ c_k^{|\nu_k|} \right\}_{\text{исх. вещ.}}.$$

В химической кинетике *постулативно* вводится следующее утверждение: *скорость простой реакции пропорциональна произведению концентраций каждого из веществ, реализующих эту реакцию, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам*. Это кинетический закон действующих масс, или основной постулат химической кинетики. В середине XIX в. основной постулат

применяли ко всем реакциям, так как представление о простых и сложных реакциях еще не использовалось. Теперь область применимости кинетического закона действующих масс четко ограничена *только элементарными (простыми) реакциями*.

Основной постулат химической кинетики можно применять:

- если элементарный акт реакции происходит только под воздействием теплового возбуждения взаимодействующих молекул;
- скорость реакции много меньше скорости установления максвелл-большмановского распределения энергии по степеням свободы реагирующих частиц;
- имеется равномерное распределение компонентов по объему системы;
- изменение концентрации компонентов в ходе реакции не меняет свойств реакционной среды и состояния реагентов.

В случае простых (элементарных) реакций показатели степени соответствуют стехиометрическим коэффициентам (молекулярности реакции по реагентам) и могут быть лишь *положительными и целыми*. Коэффициент пропорциональности между скоростью и концентрациями в этом уравнении ( $k$ ) называется *константой скорости реакции*. Константа скорости реакции зависит от температуры, давления (в слабой степени), природы реакции, природы растворителя. Размерность константы скорости реакции зависит от способа выражения концентрации и от общей молекулярности реакции. Для любой элементарной реакции константа скорости является ее фундаментальной характеристикой. В основном она зависит только от температуры. Это означает, что при данной температуре константа скорости какой-либо элементарной реакции будет иметь одно и то же численное значение, не зависящее от того, протекают ли в реакционной системе какие-либо другие реакции. Это является сутью *принципа независимости (принцип суперпозиции)*, который лежит в основе кинетического анализа сложных процессов.

#### 4.4. Кинетическое уравнение

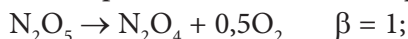
В химической кинетике любые уравнения, связывающие скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, называют *кинетическими уравнениями*. Это относится как к простым, так и к сложным реакциям. Для простых реакций кинетическое уравнение всегда имеет степенную форму, в случае сложных реакций оно может быть любым: дробно-линейным, полиномиальным, но не обязательно степенным.

Запишем кинетическое уравнение (или основной постулат химической кинетики) для реакции  $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C$ :

$$w = k c_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B}.$$

Показатели степени у концентраций ( $\beta_k$ ) в основном постулате химической кинетики называются *частными порядками реакции по данному компоненту*. Сумма частных порядков по компонентам дает общий порядок реакции. Порядок реакции — это подгоночный, эмпирический коэффициент, который позволяет экспериментальные данные описывать степенным уравнением. В случае простых реакций порядки реакции численно равны стехиометрическим коэффициентам (а поскольку стехиометрические коэффициенты свидетельствуют о молекулярности, то говорят, что порядок реакции и молекулярность совпадают). Отсюда следует вывод: *простые* гомогенные реакции могут иметь либо первый, либо второй порядок и очень редко — третий порядок.

Если в предварительных опытах не было подтверждено совпадение порядка реакции с молекулярностью, то по стехиометрическому уравнению реакции *нельзя* судить о ее кинетическом порядке. Далее приведены стехиометрические уравнения реакций и опытный порядок реакции:



Из анализа этих уравнений видно, что опытный кинетический порядок реакции не всегда совпадает с ее *молекулярностью*.

Часто и для сложных реакций используют степенную форму кинетического уравнения. Так, для реакции  $a_1 A_1 + a_2 A_2 = a_3 A_3 + a_4 A_4$  основной постулат химической кинетики тоже представляют в виде степенного уравнения:

$$w = k c_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2},$$

где показатели степени  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — частные порядки реакции по исходным веществам  $A_1$  и  $A_2$ .

Коэффициент пропорциональности  $k$  — это *наблюдаемая (кажущаяся, эффективная, экспериментальная) константа скорости*. Она, как и порядок реакции, является чисто эмпирическим параметром, в отличие от констант скорости простых реакций, которые принято называть истинными. Наблюдаемая в сложных реакциях константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от концентраций как реагентов, так и продуктов реакции, а также от присутствия посторонних веществ. Порядок реакции по веществам в сложных реакциях

не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными, отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций, в кинетическое уравнение сложных реакций могут входить концентрации продуктов реакции и посторонних с точки зрения стехиометрического уравнения веществ.

Если для какой-либо реакции кинетические порядки по компонентам не совпадают со стехиометрическими коэффициентами и кинетическое уравнение получается сложным, то это свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция *не относится к простым реакциям, а протекает в несколько стадий*. Хотя бывают случаи, когда сложная реакция описывается простым степенным кинетическим уравнением.

Так, для реакции  $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$  закон скорости имеет вид:

$$w = kc_{\text{COCl}_2} c_{\text{Cl}_2}^{0,5},$$

а для реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = \frac{kc_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{0,5}}{1 + k' \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}.$$

*Примеры реакций нулевого порядка* — омыление водой малорастворимых в воде сложных эфиров в присутствии эфирного слоя, фотохимические реакции.

*Реакции первого порядка* — изомеризация, термическое разложение.

*Реакции второго порядка* — взаимодействие йода с водородом, омыление ацетоуксусного эфира щелочью.

*Реакция третьего порядка* — восстановление оксида азота водородом.

#### 4.5. Кинетическая кривая

Кривая, отражающая изменение концентрации какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется *кинетической кривой*. Зная кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой. Все методы получения кинетических кривых можно разделить на следующие.

##### 1. Химические методы

Из реакционного сосуда периодически отбирают некоторое количество раствора — пробу. Реакцию в пробе быстро останавливают: например, охлаждают

раствор, или разбавляют большим количеством растворителя, или сразу же добавляют какие-то реагенты для дальнейшего анализа. Проводят химический анализ и определяют количество либо исходного вещества, либо продукта. Преимуществом такого метода получения кинетических кривых является то, что практически сразу получают зависимость концентрации от времени. Однако этот метод следует использовать осторожно, так как необходимо соблюдать количественные ограничения по отбору проб из реакционного сосуда, особенно для гетерогенных реакций: количество раствора, ушедшего на определение концентрации, не должно составлять более 10 % от общего объема раствора, иначе нарушится соотношение между поверхностью, на которой идет реакция, и общим объемом раствора.

## 2. Физико-химические методы

Здесь не непосредственно определяют количество вещества, а измеряют меняющееся в результате реакции какое-то физическое свойство. Чаще всего в качестве такого свойства используют: давление, объем, оптическую плотность, электропроводность и т.д. Физико-химические методы удобны тем, что нет необходимости в отборе проб, *однако нужно знать закон*, связывающий данное используемое физическое свойство с концентрацией компонента.

На рис. 4.1 приведена условная кинетическая кривая и показано, как можно определить скорость реакции в разные моменты времени.

Рассмотрим построения на рис. 4.1, относящиеся ко времени  $\tau_1$ . По определению скорости реакции в системе постоянного объема

$$\left( \frac{dc_k}{(-1)d\tau} \right)_1 = w_1.$$

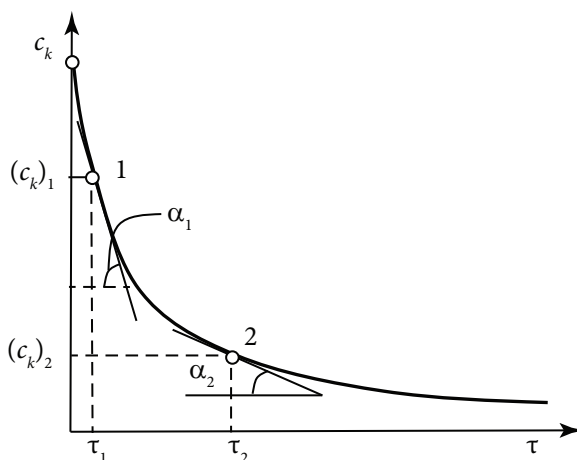


Рис. 4.1. Кинетическая кривая исходного вещества

Частная производная концентрации исходного вещества по времени будет численно равна тангенсу угла наклона касательной, проведенной в нужной точке к кинетической кривой:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \left( \frac{dc_k}{d\tau} \right)_1.$$

На этом же рисунке имеются построения для определения скорости реакции при времени  $\tau_2$ :

$$-\left( \frac{dc_k}{d\tau} \right)_2 = w_2; \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \left( \frac{dc_k}{d\tau} \right)_2.$$

Иногда нужно узнать начальную скорость реакции, тогда определяют прямолинейный начальный участок кинетической кривой и по его угловому коэффициенту находят начальную скорость (рис. 4.2).

Кинетические кривые для промежуточных веществ и продуктов реакции имеют другой вид. На рис. 4.3 показано изменение концентрации интермедиатов со временем. На кинетической кривой присутствует начальный индукционный период, в течение которого концентрация промежуточного вещества мала, затем идет резкое возрастание концентрации до определенного максимума, высота которого определяется соотношением между константами скоростей реакции, а затем концентрация промежуточного вещества убывает.

Кинетическая кривая продукта реакции тоже может иметь начальный

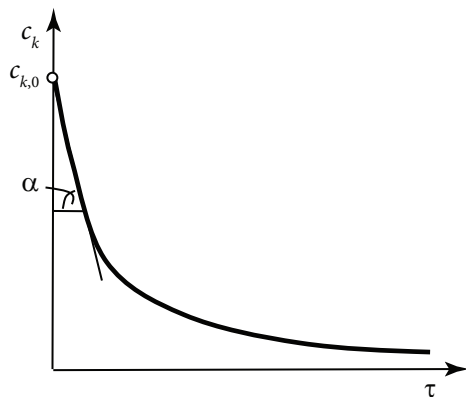


Рис. 4.2. Определение начальных скоростей реакций

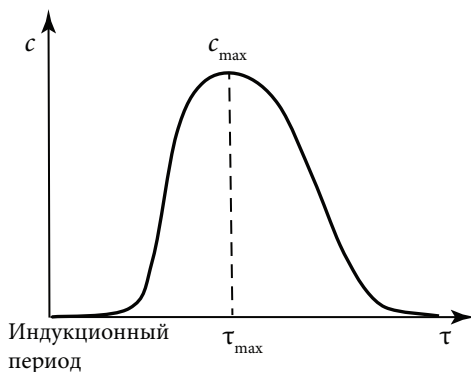


Рис. 4.3. Кинетическая кривая промежуточного вещества

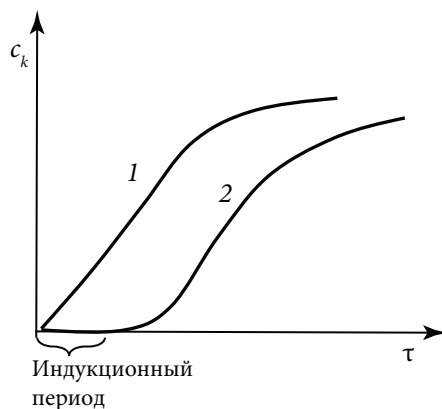


Рис. 4.4. Кинетическая кривая продукта реакции:  
1 — простая реакция;  
2 — сложная реакция

период с очень малой скоростью изменения концентрации (рис. 4.4). Такие кинетические кривые называются *S-образными кривыми*, они присущи автокаталитическим реакциям.

#### 4.6. Односторонние реакции первого порядка

К реакциям первого порядка относятся реакции, в которых скорость реакции пропорциональна концентрации реагента. Это могут быть мономолекулярные реакции, бимолекулярные реакции при значительном избытке одного из реагентов или даже многостадийные реакции, когда скорость реакции зависит главным образом от концентрации лишь одного компонента.

В общем виде реакции такого типа можно записать следующим образом:



Выразим скорость реакции через концентрацию реагента  $A$ :

$$w = \frac{dc_A}{(-1)d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau}.$$

С другой стороны, согласно основному постулату химической кинетики

$$w = kc_A.$$

Соединяя уравнения, получаем дифференциальное кинетическое уравнение мономолекулярной реакции

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A,$$

где  $c_A$  — текущая концентрация реагента.

Это дифференциальное уравнение содержит так называемую «текущую» концентрацию реагента. Выражение для текущих концентраций компонентов имеет вид:  $c_k = c_{k,0} + \nu_k x$ , а конкретно для вещества  $A$

$$c_A = c_{A,0} - x.$$

Отсюда можно получить другую форму дифференциального уравнения:

$$-\frac{d(c_{A,0} - x)}{d\tau} = k(c_{A,0} - x).$$

Интегрируем дифференциальное кинетическое уравнение в пределах от 0 до  $x$  по плотности глубины реакции, при этом время изменяется от 0 до време-

ни  $\tau$ . Получим интегральную форму кинетического уравнения односторонней мономолекулярной реакции:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k\tau. \quad (4.1)$$

При исследовании кинетики какой-либо реакции вначале нужно определить, описывается ли кинетика данной реакции предлагаемым кинетическим уравнением. Для этого в координатах, соответствующих интегральному кинетическому уравнению, строят график, и если экспериментальные данные располагаются вдоль прямой линии, значит, кинетика реакции подчиняется данному кинетическому уравнению. В случае мономолекулярной реакции (или реакции первого порядка) такими координатами будут либо «натуральный логарифм текущей концентрации реагента — время» (рис. 4.5), либо «натуральный логарифм отношения начальной концентрации реагента к текущей концентрации — время» (рис. 4.6), что следует из интегрального кинетического уравнения.

Расположение экспериментальных точек на рис. 4.5 и 4.6 по линии 1 свидетельствует о том, что кинетика реакции соответствует кинетическому уравнению первого порядка, по линии 2 — о том, что кинетика реакции не соответствует этому уравнению.

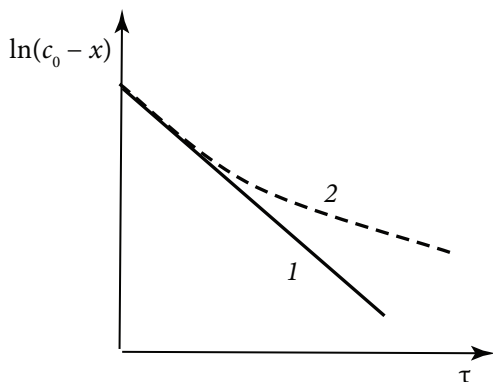


Рис. 4.5. Анаморфоза кинетической кривой реакции первого (1) и не первого (2) порядка

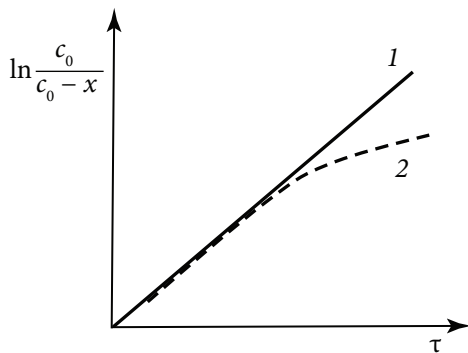


Рис. 4.6. Анаморфоза кинетической кривой первого (1) и не первого (2) порядка



#### 4.7. Прямая и обратная задачи химической кинетики

*Прямая задача кинетики* — это определение вида уравнения кинетической кривой. Тогда в любой момент времени можно точно знать, сколько компонентов находится в системе. Для решения прямой задачи нужно в предварительных опытах определить величину константы скорости реакции или решить *обратную задачу* кинетики. Предположим, что нам известна величина константы скорости реакции.

Потенцируем интегральное кинетическое уравнение мономолекулярной реакции и, выражая в явном виде плотность глубины реакции, получим уравнение для плотности глубины реакции:

$$x = c_{A,0} (1 - e^{-k\tau}).$$

Выразим текущую концентрацию реагента А (т. е. получим уравнение кинетической кривой для исходного вещества):

$$c_A = c_{A,0} - x = c_{A,0} e^{-k\tau}.$$

Балансовое соотношение для продукта реакции:

$$c_B = c_{B,0} + x.$$

Если в начальный момент времени продукта реакции в системе не было, т. е.  $c_{B,0} = 0$ , то  $c_B = x$ . Тогда для продукта реакции В уравнение кинетической кривой имеет вид:

$$c_B = c_{A,0} (1 - e^{-k\tau}).$$

*Решение обратной задачи кинетики* можно проводить графически и расчетным способом. Оба метода основаны на использовании интегрального кинетического уравнения. Выразим из интегрального уравнения в явном виде

константу скорости реакции  $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$ , подставим данные эксперимента

и произведем вычисления константы скорости. Усредним значения.

Для графического нахождения константы скорости нужно построить график (рис. 4.7) в координатах, соответствующих данному кинетическому уравнению, и по угловому коэффициенту определить константу скорости.

*Период полураспада (время полупревращения)* находим из интегрального уравнения, подставляя текущую концентрацию, равную  $0,5 c_0$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

На рис. 4.8 приведены построения, позволяющие графически определить период полураспада. Размерность величины константы скорости реакции первого порядка — обратное время.

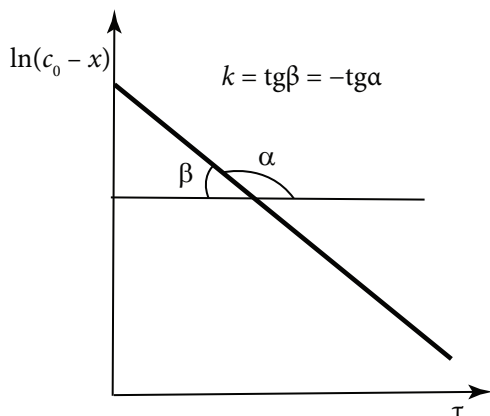


Рис. 4.7. Зависимость натурального логарифма текущей концентрации от времени

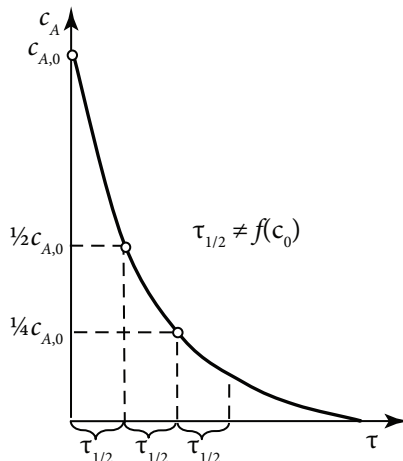


Рис. 4.8. Кинетическая кривая реагента

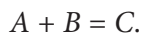
Из рис. 4.8 видно, что время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

#### 4.8. Дифференциальные кинетические уравнения реакции других порядков

Особенностью химической кинетики является то, что для каждого порядка реакции имеется свое кинетическое дифференциальное и интегральное уравнение. Нельзя использовать уравнение реакции одного порядка для вычисления параметров в уравнении реакции другого порядка. Единственный закон химической кинетики, который не зависит от порядка реакции, — это закон Аррениуса. Во всех остальных случаях нужно знать, какой именно кинетический порядок присущ данной реакции, и если он неизвестен, то его нужно определить.

##### **4.8.1. Дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакции второго порядка, в которой участвуют разные по природе вещества с разной концентрацией**

К бимолекулярным реакциям относятся, например, такие:



Выражение скорости процесса, записанное через концентрацию реагента, имеет вид:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(c_{A,0} - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}.$$

Закон скорости для реакции имеет вид:  $w = kc_A c_B$ .

Дифференциальное кинетическое уравнение этой реакции:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B.$$

Это же уравнение, записанное с использованием плотности глубины реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x).$$

Разделим переменные в последнем уравнении:

$$\frac{dx}{(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x)} = kd\tau.$$

Интегрирование рациональной функции разложением правильной дроби на простейшие приводит к интегральному кинетическому уравнению

$$k\tau = \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}. \quad (4.2)$$

*Подтверждение второго порядка* — расположение экспериментальных данных в координатах « $\ln \frac{(c_{B,0} - x)}{(c_{A,0} - x)}$  — вре-

мя» (рис. 4.9) вдоль прямой линии (сплошная линия). Если точки лежат на пунктирной линии — кинетическое уравнение не второго порядка.

Если подтвердился второй порядок реакции, значит можно воспользоваться интегральным уравнением реакции второго порядка и решить обратную и прямую задачи кинетики.

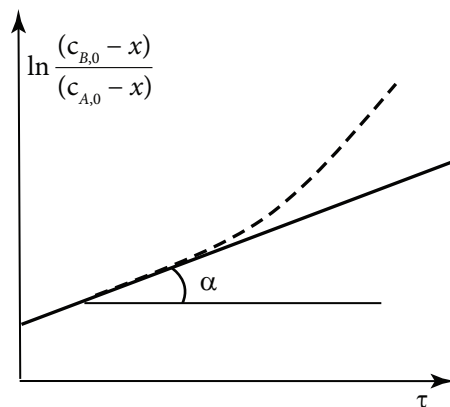


Рис. 4.9. Подтверждение соответствия кинетики реакции второму порядку

Константу скорости реакции можно найти графически по рис. 4.9. Определяем

$$\operatorname{tg} \alpha = k(c_{B,0} - c_{A,0}), \quad k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{c_{B,0} - c_{A,0}}. \quad \text{Размерность константы скорости реакции}$$

второго порядка:  $\text{время}^{-1} \times \text{концентрация}^{-1}$ .

Для решения прямой задачи кинетики выразим из интегрального уравнения в явном виде зависимость плотности скорости реакции от времени:

$$x = c_{B,0} \frac{1 - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}{\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}.$$

Кинетическая кривая исходного вещества:

$$c_B = c_{B,0} - x = c_{B,0} \left[ 1 - \frac{1 - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}{\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}} \right].$$

#### 4.8.2. Реакции второго порядка, кинетические уравнения которых имеют другой вид

Бывают такие реакции, которые относятся формально ко второму порядку, но их кинетика описывается не уравнением (4.2), а иным интегральным уравнением. Например, пусть начальные концентрации реагентов реакции  $A + B = C$  одинаковы. Введем обозначение  $c_{A,0} = c_{B,0} = c_0$ .

Выражение скорости процесса, записанное через изменение концентрации реагента A, имеет вид:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(c_0 - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}.$$

Закон скорости, записанный через плотность глубины реакции:

$$w = k(c_0 - x)^2.$$

Дифференциальное кинетическое уравнение этой реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)^2.$$

Разделим переменные и проинтегрируем уравнение. Получим интегральную форму кинетического уравнения реакции второго порядка при равенстве начальных концентраций реагентов:

$$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = k\tau.$$

В этом случае для подтверждения порядка реакции нужно строить график в следующих координатах: «обратная текущая концентрация — время» (рис. 4.10).

Для решения обратной задачи кинетики найдем угловой коэффициент:  $\operatorname{tg} \alpha = k$ .

#### *Решение прямой задачи кинетики*

Из интегрального кинетического уравнения получим  $\frac{1}{c_0 - x} = \frac{1 + c_0 k \tau}{c_0}$ .

Выразим уравнения кинетических кривых для исходного вещества

$$c_A = c_0 - x = \frac{c_0}{1 + c_0 k \tau} \text{ и для продукта } c_C = x = \frac{c_0^2 k \tau}{1 + c_0 k \tau}.$$

Для этого частного случая имеет смысл понятие «время полупревращения». Время полупревращения в этом случае реакции второго порядка (рис. 4.11)

зависит от начальной концентрации  $\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$ .

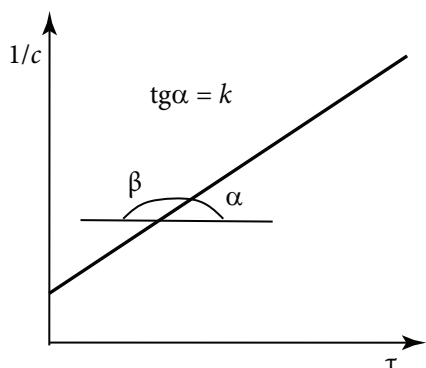


Рис. 4.10. Анаморфоза кинетической кривой в случае реакции второго порядка

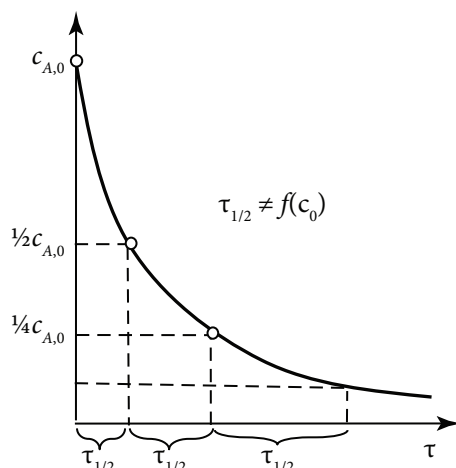


Рис. 4.11. Кинетическая кривая реакции второго порядка

К этому же типу относится кинетика реакции  $2A \rightarrow B$ . Дифференциальное кинетическое уравнение будет следующим:  $\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)^2$ .

Еще один случай, когда кинетические уравнения реакции второго порядка имеют иной, чем уравнение (4.2), вид, — это случай, когда одно вещество присутствует в системе в избытке. Например,  $c_{B,0} \gg c_{A,0}$ .

Поскольку  $x$  не может быть больше  $c_{A,0}$ , то  $c_{B,0} - x \cong c_{B,0} = \text{const}$ , и дифференциальное кинетическое уравнение преобразуется к виду

$$\frac{dx}{d\tau} = k^{\text{эф}}(c_{A,0} - x).$$

Реакция второго порядка кинетически вырождается в реакцию первого порядка и интегральное уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k^{\text{эф}}\tau,$$

причем  $k^{\text{эф}} = kc_{B,0}$ .

Это возможно в реакциях радикалов или ионов с устойчивыми молекулами, присутствующими в больших концентрациях, либо в жидкой фазе, где растворитель одновременно играет роль реагента.

#### 4.8.3. Единое кинетическое интегральное уравнение для всех случаев химических реакций

Рассмотренный ранее материал показывает, как отличаются дифференциальные и интегральные уравнения разных порядков друг от друга. Но если ввести дополнительное условие, а именно равенство всех начальных концентраций исходных веществ, то можно вывести и общее кинетическое уравнение для реакции любого порядка. Пусть это будет порядок  $\beta$ . Тогда дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)^\beta.$$

Интегральное кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{(\beta-1)} \left[ \frac{1}{(c_0 - x)^{\beta-1}} - \frac{1}{c_0^{\beta-1}} \right] = k\tau.$$

Размерность константы скорости реакции: концентрация<sup>(1-β)</sup> × время<sup>-1</sup>.

Время полупревращения в реакции  $\beta$ -го порядка ( $c = 0,5c_0$ ):

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{\beta-1} - 1}{(\beta - 1)k(c_0)^{\beta-1}}.$$

#### 4.9. Методика эксперимента по определению частных порядков реакции

Прежде чем рассмотреть методы определения частных порядков реакции по веществам, участвующим в химической реакции, необходимо продумать условия проведения опыта. Если в реакции участвует не одно, а несколько веществ, то понятно, что концентрация каждого должна влиять на скорость процесса. А для определения частного порядка реакции по одному из компонентов нам нужно так организовать опыт, чтобы ничего, кроме концентрации исследуемого вещества, не влияло на скорость. Поэтому используют *метод изолирования Оствальда*.

Рассмотрим в общем виде реакцию  $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \text{продукты}$ .

Кинетическое уравнение этой реакции:

$$w = k c_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

Зададим первому реагенту много большую концентрацию, чем второму:  $c_{A_1,0} \gg c_{A_2,0}$ . Тогда балансовые соотношения для первого и второго реагента будут иметь вид:

$$c_{A_2} = c_{A_2,0} - \nu_2 x; \quad c_{A_1} = c_{A_1,0} - \nu_1 x \cong c_{A_1,0}.$$

Следовательно, кинетическое уравнение можно записать как

$$w = k^{\text{эф}} (c_{A_2,0} - \nu_2 x)^{\beta_2}.$$

Величина эффективной константы скорости будет равна:  $k^{\text{эф}} = k c_{A_1,0}^{\beta_1}$ .

##### 4.9.1. Дифференциальный метод определения порядка реакции

Дифференциальный метод определения порядка реакции рассмотрим на примере нахождения порядка реакции по второму реагенту  $A_2$  реакции  $A_1 + A_2 = \text{продукты}$ .

Применив метод избытков (метод изолирования Оствальда), получим

$$w = k^{\text{эф}} c_{A_2}^{\beta_2}. \quad (4.3)$$

Величина эффективной константы скорости будет равна:  $k^{\text{эф}} = k c_{A_1,0}^{\beta_1}$ .

Прологарифмируем уравнение (4.3):

$$\ln w = \ln k^{\text{эф}} + \beta_2 \ln c_{A_2}.$$

Можно определить порядок реакции по  $A_2$  расчетным способом, располагая только двумя значениями скоростей реакции при разных концентрациях исходного вещества:

$$\beta_2 = \frac{(\ln w)_1 - (\ln w)_2}{(\ln c_{A_2})_1 - (\ln c_{A_2})_2}.$$

Более точное определение порядка реакции будет, если по серии данных построить график (рис. 4.12).

По угловому коэффициенту зависимости (рис. 4.12) можно найти необходимый частный порядок реакции. Угловым коэффициентом прямой совпадает с частным порядком реакции:  $\text{tg} \alpha = \beta_2$ .

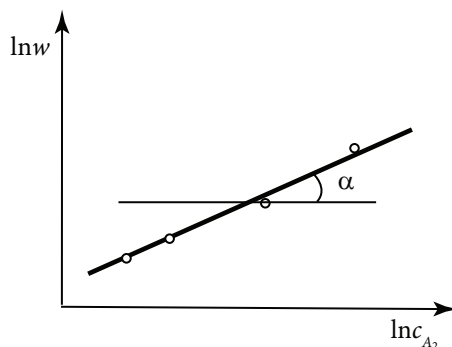


Рис. 4.12. Зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации реагента

#### 4.9.2. Использование интегральных кинетических уравнений для определения частного порядка реакции

Использование интегральных форм кинетических уравнений применяется в серии интегральных методов определения порядков реакции.

Метод линеаризации экспериментальных данных (или метод подстановки) заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения разных порядков и рассчитывают значение константы скорости реакции.

Другой вариант этого метода — построение графических зависимостей в координатах, где при соответствии кинетики определенному порядку зависимость должна получаться линейной.

Для реакции первого порядка это координаты

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} \div \tau.$$

Для реакции второго порядка (при  $c_{B,0} = c_{A,0}$ ):

$$\frac{1}{c} \div \tau.$$



Для реакции третьего порядка (при  $c_{B,0} = c_{A,0} = c_{C,0}$ )

$$\frac{1}{c^2} \div \tau.$$

К интегральным методам определения частных порядков реакции относится метод Нойеса — Оствальда. В нем используют зависимость от начальной концентрации периода превращения  $\tau_\alpha$  исходного вещества на какую-то долю  $\alpha$ . Кинетическое уравнение для порядка  $\beta$  (равенство начальных концентраций реагентов) имеет вид:

$$k\tau = \frac{1}{(\beta-1)} \left( \frac{1}{(c_0 - x)^{\beta-1}} - \frac{1}{c_0^{\beta-1}} \right).$$

Выразим из этого уравнения время превращения реагента на долю  $\alpha$ :

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(\beta-1)c_0^{\beta-1}} \left( \frac{1}{(1-\alpha)^{\beta-1}} - 1 \right).$$

Отношение периодов  $\tau_\alpha$  для двух различных начальных концентраций  $c_0$  и  $c'_0$  равно:

$$\frac{\tau'_\alpha}{\tau_\alpha} = \frac{(c_0)^{\beta-1}}{(c'_0)^{\beta-1}}.$$

Прологарифмируем это отношение:

$$\ln \frac{\tau'_\alpha}{\tau_\alpha} = (\beta-1) \ln \frac{(c_0)}{(c'_0)}.$$

Выразим в явном виде  $\beta$ :

$$\beta = 1 + \frac{\ln \frac{\tau'_\alpha}{\tau_\alpha}}{\ln \frac{(c_0)}{(c'_0)}}.$$

Так можно найти частный порядок реакции по небольшому числу экспериментальных данных.

Применяют также графический вариант этого метода. Прологарифмируем выражение

$$\ln \tau_{\alpha} = \ln \frac{\left( \frac{1}{(1-\alpha)^{\beta-1}} - 1 \right)}{\beta k (\beta-1)} - (\beta-1) \ln c_0.$$

В координатах  $\ln \tau_{\alpha} - \ln c_0$  этому уравнению соответствует прямая, из наклона которой можно определить порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, — константу скорости.

Частный случай метода Нойеса — Оствальда — *метод определения порядка реакции по периоду полупревращения*, т. е. при  $\alpha = 0,5$ . Выражение для расчетного определения порядка реакции по времени полупревращения:

$$\beta = 1 + \frac{\ln \frac{\tau'_{0,5}}{\tau_{0,5}}}{\ln \frac{(c_0)'}{c_0}}.$$

Уравнение для графического варианта этого метода:

$$\ln \tau_{0,5} = \ln \left[ \frac{2^{\beta-1} - 1}{\beta k (\beta-1)} \right] - (\beta-1) \ln c_0.$$

#### 4.10. Кинетика реакций в открытых системах

В лабораторной практике и в промышленности часто реакции проводят в статических системах с постоянным объемом, где отсутствует массообмен с внешней средой. Это системы периодического действия, куда сначала загружают все компоненты, а после завершения процесса извлекают продукты и непрореагировавшие исходные вещества. Такие закрытые системы используются для малотоннажных производств.

Для многотоннажных производств химические процессы проводят в открытых системах — в реакторах проточного типа, на входе которых осуществляется непрерывная подача сырья, а на выходе отбирается целевой продукт. Эти реакторы имеют большую производительность, чем реакторы периодического действия. Определение скорости химической реакции, а также дифференциальные и интегральные кинетические уравнения в случае открытой системы

будут совершенно иными, чем для такой же реакции, протекающей в закрытой системе.

Реакторы открытого типа могут работать в двух различных режимах — режиме идеального смешения и режиме идеального вытеснения. Это два предельных случая реальных условий.

#### *Реактор идеального смешения*

Схематичное изображение реактора такого типа приведено на рис. 4.13.

Пусть в такой реактор объемом  $V$ , заполненный чистым растворителем, в момент времени  $\tau = 0$  начинают подавать раствор реагента  $A$  с концентрацией  $c_{A,0}$ , причем объемная скорость подачи равна  $\omega$ . Одновременно из реактора, где происходит полное перемешивание поступающего раствора, выводится с той же объемной скоростью раствор с концентрацией оставшегося непревращенного реагента  $c_A$ . Уравнение реакции  $A \rightarrow B$ . Благодаря полному перемешиванию концентрация вещества в любой точке реактора такая же, как и на выходе из него.

Скорость изменения общего количества исходного вещества ( $n_A$ ), содержащегося в реакторе, определяется условиями материального баланса:

$$\frac{dn_A}{d\tau} = \omega c_{A,0} - \omega c_A - wV,$$

где  $w$  — скорость химической реакции. Разделив обе части уравнения на  $V$ , получим

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{1}{V}(\omega c_{A,0} - \omega c_A) - w.$$

Отсюда скорость реакции может быть выражена таким образом:

$$w = \frac{1}{V}(\omega c_{A,0} - \omega c_A) - \frac{dc_A}{d\tau}.$$

С другой стороны, если протекает реакция первого порядка, то скорость ее согласно основному постулату химической кинетики равна:  $w = kc_A$ .

Получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{V}(\omega c_{A,0} - \omega c_A) - \frac{dc_A}{d\tau} = kc_A.$$

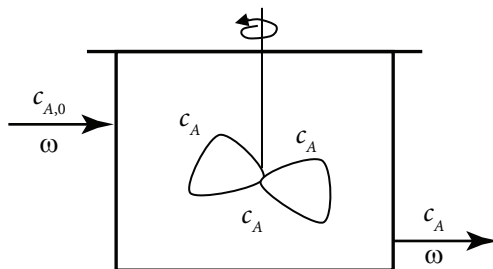


Рис. 4.13. Реактор идеального смешения

Уравнение решается разделением переменных при начальных условиях  $\tau = 0$  и  $c_A = 0$ . Интегрирование в пределах от  $\tau = 0$  до  $\tau$  дает

$$c_A = \frac{c_{A,0} \omega}{\omega + kV} \left[ 1 - e^{-\frac{\omega + kV}{V} \tau} \right].$$

Полученное уравнение передает зависимость концентрации вещества от времени при заданных скорости подачи реакционной смеси и объеме реактора. Это уравнение кинетической кривой реагента. Из этого уравнения следует, что концентрация  $A$  в реакционном пространстве постепенно возрастает и при некотором времени достигнет постоянного значения. Это очень интересное свойство открытых систем — выходить на *стационарный режим*.

Стационарная концентрация реагента обозначается  $c_A^{\text{ст}}$  и находится по формуле

$$c_A^{\text{ст}} = \frac{\omega c_{A,0}}{\omega + kV}. \quad (4.4)$$

Используя полученное уравнение, можно рассчитать скорость подачи реакционной смеси для достижения на выходе из реактора определенной концентрации исходного вещества.

Для решения обратной задачи кинетики, т.е. определения величины константы скорости реакции из экспериментальных данных, исследуют зависимость степени превращения в стационарном режиме от объемной скорости. Время пребывания различных частиц в реакторе идеального смешения неодинаково. Одни частицы при перемешивании быстро уносятся потоком к выходу, а другие долгое время перемещаются внутри аппарата. В кинетике открытых систем вводится понятие среднего времени пребывания частиц в реакторе идеального смешения:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\omega}.$$

Запишем уравнение (4.4) с использованием понятия среднего времени пребывания частицы в реакторе:

$$c_A^{\text{ст}} = \frac{c_{A,0}}{1 + k\bar{\tau}}.$$

Введем новое понятие — степень превращения исходного вещества  $A$  при выходе реакционной смеси из реактора идеального смешения:

$$\alpha = \frac{c_{A,0} - c_A^{\text{ст}}}{c_{A,0}}.$$

По зависимости «обратная степень превращения — объемная скорость подачи реагента» можно найти значение константы скорости реакции. Так, просле некоторых преобразований имеем

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{1}{k} \cdot \frac{\omega}{V}.$$

Можно найти и концентрацию продукта реакции. Например, пусть будет единственный продукт  $B$ . Число молей во время реакции не изменяется, т. е.

$$c_{A,0} + c_{B,0} = c_A + c_B.$$

Следовательно,

$$c_B = c_{B,0} + c_{A,0} - c_A^{\text{ст}} = c_{B,0} + \frac{c_{A,0} k \bar{\tau}}{1 + k \bar{\tau}}.$$

При проектировании такого реактора нужно выразить среднее время пребывания реакционной смеси в аппарате через степень превращения:

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha}{k(1 - \alpha)}.$$

А необходимый объем аппарата можно найти по формуле  $V = \bar{\tau} \omega$ .

#### *Реактор идеального вытеснения*

Такие реакторы обычно используют при исследовании газо- или паро-фазных процессов. Схема проточного реактора и профиль изменения концентрации исходного вещества вдоль реактора приведены на рис. 4.14.

В стационарном состоянии, которое для этих реакторов достигается очень быстро, вдоль реактора устанавливается постоянный во времени профиль концентраций, зависящий только от расстояния  $l$  от входа в реактор.

В этом реакторе реакционная смесь движется так, что перемешивание вдоль реактора отсутствует, т. е. некоторый элемент объема  $Sdl$  ( $S$  — сечение реактора,  $dl$  — элемент длины) движется как поршень в цилиндре. Так как реакционная смесь непрерыв-

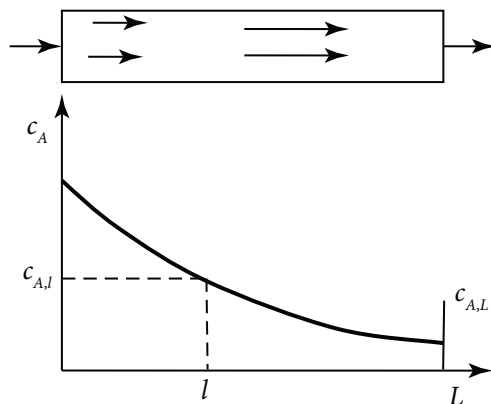


Рис. 4.14. Схема и кинетическая кривая изменения концентрации реагента в реакторе идеального вытеснения

но подается и выводится из реактора, то в нем устанавливается стационарное состояние. При этом концентрация реагента будет меняться от начальной  $c_{A,0}$  на входе в реактор до какой-то конечной  $c_{A,L}$  на выходе. Через левое сечение в элемент объема за единицу времени входит число молей вещества  $A$ , равное  $\omega c_A$ , а через правое сечение выходит число молей вещества, равное  $\omega(c_A - dc_A)$ . Поскольку режим стационарный, то уменьшение количества вещества  $A$  в элементе объема происходит только за счет протекания реакции, т. е.

$$\omega(c_A - dc_A) = w_A S dl.$$

Выразим скорость изменения концентрации реагента  $w_A$ :

$$w_A = \frac{\omega}{S} \frac{dc_A}{dl}.$$

Скорость реакции можно выразить через скорость изменение концентрации реагента:

$$w = \frac{w_A}{v_A}.$$

Если рассматриваемая реакция относится к первому порядку, то дифференциальное кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$-\frac{\omega}{S} \frac{dc_A}{dl} = k c_A.$$

После разделения переменных получим

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k \frac{S}{\omega} dl.$$

Интегрирование в пределах от  $c_{A,0}$  до  $c_{A,L}$  по концентрации и от 0 до  $l$  по длине реактора приводит к уравнению

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,L}} = k \frac{Sl}{\omega}.$$

Отсюда концентрация реагента на выходе из реактора  $c_{A,L}$  может быть найдена как

$$c_{A,L} = c_{A,0} e^{-k \frac{Sl}{\omega}} = c_{A,0} e^{-\frac{kV}{\omega}}.$$

Это уравнение позволяет рассчитать скорость подачи реагента при заданной концентрации его на выходе из реактора.

Степень превращения в кинетике для реактора идеального вытеснения:

$$\alpha = \frac{c_{A,0} - c_{A,L}}{c_{A,0}}.$$

Среднее время пребывания вещества в реакторе идеального вытеснения находится аналогично времени пребывания вещества в реакторе идеального смешения, т. е.

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\omega}.$$

С учетом этого понятия запишем

$$c_{A,L} = c_{A,0} e^{-k\bar{\tau}},$$

$$\alpha = 1 - e^{-k\bar{\tau}}.$$

Выразим среднее время пребывания реагента в двух типах реакторов, при условии, что вещество прореагировало наполовину.

В случае реактора идеального смешения получим

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}.$$

В случае реактора идеального вытеснения получим

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

Если сравнить между собой два последних выражения, то видно, что реактор идеального вытеснения более эффективен, чем реактор идеального смешения.

#### 4.11. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость реакции зависит от температуры. Тут справедливо правило Вант-Гоффа, которое заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

$$\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости.

Первой удачной попыткой описать температурную зависимость константы скорости реакции эмпирическими уравнениями следует считать уравнение, предложенное Бертелло в 1862 г.,  $k = Ae^{BT}$ . Именно к этому уравнению стали применять выражение «экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры». Лишь в 1884 г. Я. Вант-Гофф придал этой зависимости современную форму:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Правда, это уравнение теперь известно как уравнение Аррениуса, но вывел его именно первый нобелевский лауреат по химии Вант-Гофф. Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию:  $k_0$  — *предэкспоненциальный множитель*, который практически не зависит от температуры, а определяется только видом реакции, и  $E$  — *энергию активации*.

Энергия активации — это некоторая пороговая энергия, характеризующая высоту энергетического барьера на пути реакции. Энергия активации для большинства реакций также не зависит от температуры.

Аррениус предположил, что реагировать между собой могут не все молекулы, а лишь те, которые находятся в особой активной форме — активные молекулы, возникающие эндотермически, т. е. при поглощении энергии активации  $E_a$ .

Доля таких активных молекул очень невелика и приближенно может быть оценена множителем Больцмана:  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ .

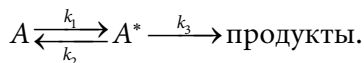
Поскольку величины энергий активации обычно лежат в интервале от 10 до 100 кДж/моль, то для среднего значения 50 кДж/моль эта доля составляет  $6 \cdot 10^{-6}$  при 500 К.



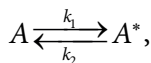
### 4.11.1. Вывод уравнения Аррениуса

Рассмотрим вывод уравнения, приведенный в свое время Аррениусом.

Аррениус считал, что между активными молекулами и обычными молекулами существует равновесие, а вот продукты получаются из активных молекул необратимо, т. е. схема процесса имеет вид:



Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии  $E_a$ . Константа скорости превращения активных молекул в продукты, по Аррениусу, не зависит от температуры, т. е. роль температуры, таким образом, сводится к сдвигу равновесия:



в ту или иную сторону.

Скорость реакции определяется концентрацией активных молекул, т. е. уравнение скорости будет иметь вид:

$$w = k_3 c_{A^*}.$$

В условиях равновесия эту концентрацию можно выразить через константу равновесия (в  $c$ -шкале):

$$K_r^c = \frac{c_{A^*}}{c_A}, \quad c_{A^*} = K_r^c c_A.$$

Теперь получим уравнение скорости:

$$w = k_3 K_r^c c_A = k^{\text{эф}} c_A,$$

где  $k^{\text{эф}}$  — эффективная константа скорости,  $k^{\text{эф}} = k_3 K_r^c$ .

Раз  $k_3$  не зависит от температуры, то температурная зависимость константы скорости реакции будет определяться уравнением изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln k^{\text{эф}}}{dT} \cong \frac{d \ln K_r^c}{dT} = \frac{\Delta_r u}{RT^2},$$

где  $\Delta_r u$  — тепловой эффект реакции активации при постоянном объеме (или стандартная мольная внутренняя энергия активации). Эту величину и называют энергией активации. Интегрируя уравнение, получают уравнение Аррениуса:

$$k^{\text{эф}} = k_0 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right).$$

#### 4.11.2. Определение энергии активации

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2^{\text{эф}}}{k_1^{\text{эф}}}.$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах, т. е. графически. Для этого уравнение записывают в логарифмической форме:

$$\ln k^{\text{эф}} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT},$$

и представляют экспериментальную зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры в линеаризованной форме. В этом случае угловой коэффициент прямой будет равен  $-\frac{E_a}{R}$  (рис. 4.15).

Различают истинную и кажущуюся (или эффективную, или наблюдаемую) энергии активации. Когда определенная экспериментально величина  $k$  является константой скорости одностадийной реакции, то найденная по уравнению Аррениуса величина  $E_a$  — истинная. Если же протекает многостадийная реакция из комбинации нескольких зависящих от температуры параметров, то аррениусовскую энергию активации называют *кажущейся* (*эффективной, наблюдаемой*).

Рассмотренный способ подразумевает знание вида кинетического уравнения и порядков реакции, так как нужно вычислить константы скорости при разных температурах. В методе начальных скоростей определение энергии активации основано на зависимости начальной скорости реакции от температуры.

Например, объектом исследования является реакция  $A + B = \text{продукты}$ .

Если осуществить серию экспериментов, в которых будут одинаковыми все начальные условия проведения реакции: концентрации реагентов, давление, но в разных опытах будет разная температура, то ясно, что начальная скорость реакции будет зависеть именно от температуры.

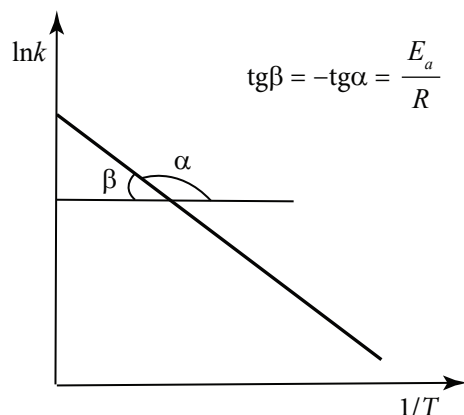


Рис. 4.15. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

В общем виде уравнение закона скорости имеет вид:

$$w = kc_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B}.$$

Для начального периода времени можно записать:

$$w_0 = kc_{A,0}^{\beta_A} c_{B,0}^{\beta_B}.$$

Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln w_0 = \ln k + \beta_A \ln c_{A,0} + \beta_B \ln c_{B,0}.$$

А теперь возьмем производную по температуре:

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT}.$$

Но, с другой стороны, по уравнению Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Следовательно, на начальном участке кинетической кривой

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\ln w_0 = -\frac{E_A}{RT} + \text{const.}$$

Следовательно, для того чтобы определить энергию активации по начальным скоростям реакции, нужно графически отобразить зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры.

Для некоторых реакций наблюдается аномальная зависимость константы скорости от температуры. Так, в реакциях третьего порядка константа скорости убывает с ростом температуры. Для ферментативных реакций эффективная константа скорости реакции при нагревании после возрастания убывает вследствие денатурации фермента. В некоторых экзотермических реакциях возможно явление «теплового взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела.

### 4.12. Влияние природы растворителя на скорость реакции

На скорость реакции в растворе влияет не только концентрация реагентов и температура, но и природа растворителя.

Если нужно сравнить константы скоростей реакций в различных средах, то для этого необходимо знать коэффициенты активности. Известно, что коэффициент активности иона в жидком растворе можно найти по уравнению

$$\gamma_i^N = \frac{a_i}{N_i^{\text{ж}}}.$$

Уравнение теории активированного комплекса можно применить и к реакциям, протекающим в растворе. Входящая в это уравнение константа равновесия является концентрационной и связь ее с термодинамической константой равновесия определяется уравнением

$$K^{\ddagger,a} = K^{\ddagger,c} \frac{\gamma^{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Кинетика реакций в растворах имеет свои особенности. Молекулы реагента, например, в конденсированной жидкой фазе не могут непосредственно сталкиваться, так как они разделены молекулами растворителя. Поэтому элементарный акт химического взаимодействия в растворах происходит более сложным путем и обычно для построения какой-либо модели прибегают к квантово-механическим представлениям о взаимодействии молекул.

Энтродия активации будет равна сумме внешнего (за счет сольватации) и внутреннего (за счет реакции) вкладов:

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_{\text{реак}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{сольв}}^{\ddagger}.$$

Чем сильнее связаны молекулы растворителя, тем больше они ориентированы и тем больше ограничена их свобода. Если активированный комплекс более сильно сольватирован по сравнению с исходными веществами, то энтропия активации будет уменьшаться, и наоборот. Изменение энтропии за счет различия в степени сольватации может компенсировать энтропию активации самой реакции.

Главным фактором, который меняет скорость реакции при смене растворителя, многие авторы считают влияние сольватации на кинетику процесса. Обычно это объясняется следующими причинами. Свободная энергия иона сильно уменьшается при переходе от газообразного состояния к раствору, а сам переход способствует некоторой стабилизации иона. Перенос ионов в растворителях также сопровождается изменением свободной энергии, которая

возрастает при увеличении заряда иона. Чем меньше размер и больше заряд иона, тем сильнее он сольватирован.

При переносе в растворителе незаряженных (но полярных) частиц тоже происходит, пусть в меньшей степени, изменение свободной энергии. Чем выше полярность молекулы, тем чувствительнее она к сольватации.

Но это обычно, а вообще ион необязательно будет больше подвержен сольватации, чем любая нейтральная молекула. Иногда поверхностный заряд иона может быть меньше, чем поверхностный заряд электронно-обогащенного или электронно-дефицитного центра диполя.

Несмотря на многообразие случаев, в которых каждый фактор влияет на скорость реакции по-разному, можно сделать следующие выводы. Скорость реакции может увеличиваться при переходе в среду с большей сольватирующей способностью, если нейтральные молекулы образуют высокополярный активированный комплекс и если два иона с зарядами одного знака движутся вместе. Тут увеличение скорости происходит за счет концентрации заряда.

Чтобы иметь возможность математически рассмотреть влияние разных факторов на скорость ионных реакций, нужно найти такое свойство растворителя, которое можно связать со скоростью реакции. В качестве такого свойства обычно рассматривают диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и зависимость скорости либо от функции  $1/\epsilon$ , либо от так называемой функции Кирквуда:

$$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}.$$

Уравнение, связывающее константу скорости элементарной реакции между ионами и диэлектрическую проницаемость растворителя, в теории Кирквуда имеет вид:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right),$$

где  $k$  и  $k_0$  — константы скорости реакции соответственно в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью (т. е. в отсутствие электростатических сил). Графическое изображение зависимости приведено на рис. 4.16.

Графическое изображение этой зависимости представляет собой пря-

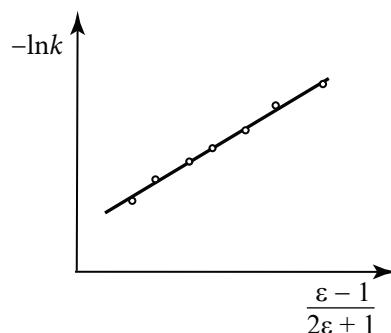


Рис. 4.16. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции нитробензола с пиперидином от диэлектрических данных

мую линию. Считается, что положительный тангенс угла наклона этой кривой указывает на то, что активированный комплекс менее сольватирован, чем реагенты, и наоборот.

Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенных веществ может существенно изменить кинетические параметры процесса. На рис. 4.17 приведены кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I).

Из рис. 4.17 видно, что сольватация растворителем одного или нескольких реагентов приводит к увеличению энергии активации и замедлению реакции. Ведь если реагирующие вещества окружены оболочкой из молекул растворителя, они не могут сблизиться, чтобы началось образование активированного комплекса, пока хотя бы одна молекула растворителя не отделится от каждой из них. Кстати, энергия, требуемая для удаления воды от ионов, достаточно большая, например, для иона гидроксила она равна 88 кДж/моль.

При сольватации активированного комплекса энергия активации уменьшается (рис. 4.18) и скорость реакции увеличивается. Этим можно объяснить сильную зависимость скорости некоторых реакций от природы растворителя (например, так называемые медленные реакции Меншуткина).

Природа растворителя влияет и на предэкспоненциальный множитель, и на величину энергии активации, но в основном влияние растворителя на скорость реакции идет через изменение энергии активации.

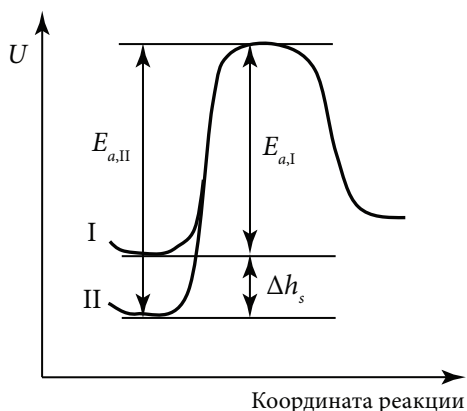


Рис. 4.17. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I)

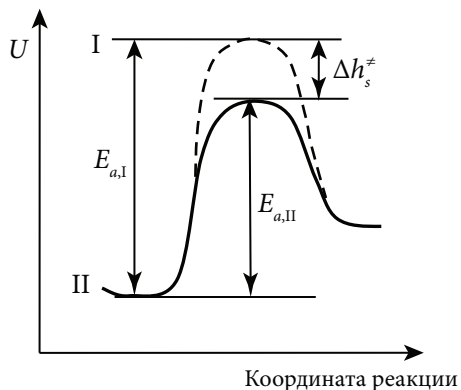


Рис. 4.18. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой исходные вещества не сольватированы, а активированный комплекс сольватирован (II) или не сольватирован (I)

### 4.13. Гомолитические и гетеролитические реакции

В настоящее время все реакции подразделяются на гомолитические и гетеролитические. Гомолитические реакции — это такие реакции, в которых исходные вещества, интермедиаты и продукты — незаряженные частицы. Для реакции такого типа характерны низкие значения энергии активации.

Раз в гомолитических реакциях участвуют незаряженные частицы, то взаимодействие между молекулами растворителя и молекулами реагирующих веществ слабое и константа скорости слабо зависит от среды, в которой протекает реакция. Так, в уксусной кислоте эта величина составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  л/(моль · с), а в тетрахлорметане она равна  $1,2 \cdot 10^{-5}$  л/(моль · с). То есть скорость одной и той же реакции в разных средах при одинаковой температуре практически одна и та же.

Другое явление наблюдается в гетеролитических реакциях, которые всегда идут с участием ионов. В большинстве случаев эти реакции осуществляются в полярных растворителях. Можно полагать, что в ходе гетеролитической реакции сольватные оболочки будут претерпевать существенную перестройку, поэтому можно ожидать сильного влияния среды на скорость реакции.

Была изучена кинетика реакции замещения, которая проводилась в различных растворителях при одинаковой температуре:  $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^- = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$ .

Оказалось, что изменение природы растворителя от метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) к диметиламиду уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ) приводит к изменению скорости реакции практически на семь порядков.

При исследовании гетеролитических реакций было опытным путем установлено, что скорость реакции зависит от заряда реагирующих ионов и от ионной силы раствора. Ионная сила раствора учитывает все типы ионов, т. е. на скорость реакции влияют и такие вещества, которые сами по себе не участвуют в химической реакции. Причем скорость реакции от добавления таких посторонних веществ может и увеличиваться и уменьшаться. Необходимо было предложить такой механизм гетеролитической реакции, в котором математически было бы описано влияние всех этих факторов. При этом были сделаны следующие допущения:

1. Считается, что гетеролитическая реакция протекает по сложному механизму с образованием промежуточного соединения:



где  $z_A$ ,  $z_B$  — заряды частиц А и В;  $AB^{(z_A+z_B)}$  — промежуточное соединение, которое в некоторых учебных пособиях рассматривают как активированный комплекс. На первой равновесной стадии константу скорости прямой реакции обозначим  $k_1$ , константу скорости обратной реакции обозначим  $k_2$ .

2. Предполагается, что константы скоростей, характеризующих равновесие, существенно больше по значению, чем константа скорости третьей стадии, т. е.  $k_1, k_2 \gg k_3$ . Последнее допущение, во-первых, характеризует равновесие на первой стадии как подвижное, а во-вторых, указывает на лимитирующую стадию всей реакции.

Охарактеризуем равновесие термодинамической константой химического равновесия, опустив для простоты все заряды ионов:

$$K^a = \frac{a_{AB}[a]}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}[c]}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B},$$

где  $a_{AB}, a_A, a_B$  — активности участников равновесия;  $c_{AB}, c_A, c_B$  — концентрации реагентов;  $\gamma_{AB}, \gamma_A, \gamma_B$  — коэффициенты активности реагентов.

Выразим из этого уравнения концентрацию промежуточного соединения:

$$c_{AB} = K^a c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Учитывая, что лимитирующей стадией является третья, запишем общее уравнение скорости:

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_{AB} = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} c_A c_B = k c_A c_B.$$

Получаем реакцию второго порядка, причем та эффективная константа скорости, которая записана в конечном выражении, равна:

$$k = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Из полученного уравнения следует, что константа скорости реакции зависит от коэффициентов активности всех ионов. Известно, что, в свою очередь, коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора.

Если концентрация в растворе очень мала, т. е. раствор бесконечно разбавлен, то коэффициенты активности практически равны единице, тогда последнее уравнение трансформируется в

$$k_0 = k_3 K^a,$$

где  $k_0$  — константа скорости рассматриваемой реакции в случае бесконечно разбавленного раствора. Преобразуем выражение эффективной константы скорости. Подставим вместо произведения константы третьей стадии на термодинамическую константу равновесия только что введенную величину  $k_0$  и прологарифмируем полученное выражение:



$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB}.$$

Если рассматриваемый раствор достаточно разбавлен, то можно воспользоваться предельным законом теории Дебая — Хюккеля.

$$\lg \gamma_A = -hz_A^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_B = -hz_B^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{AB} = -h(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}.$$

Теперь получим

$$\lg \frac{k}{k_0} = h\sqrt{I} \left[ -z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2 \right].$$

Дальнейшее преобразование приводит к соотношению

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B h \sqrt{I}.$$

Это уравнение называется уравнением Бренстеда. Оно показывает, как скорость химической реакции зависит от заряда частиц и ионной силы раствора. Ионная сила раствора в том числе зависит от добавок посторонних электролитов. Проанализируем уравнение Бренстеда для водных растворов при 298 К, тогда  $h = 0,5$ . Если хотя бы одна из реагирующих частиц не заряжена (т. е. ее заряд равен 0), то из уравнения Бренстеда следует, что ионная сила не влияет на величину константы скорости реакции. Ведь тогда получаем, что  $z_A z_B = 0$ , а это означает, что под логарифмом стоит единица, т. е.  $k = k_0$ . Если произведение  $z_A z_B > 0$  (а это возможно, если заряды реагирующих ионов одинаковы: или оба положительны, или оба отрицательны), тогда при добавке соли ионная сила увеличивается и, значит, подлогарифмическое выражение тоже увеличивается, следовательно, скорость реакции возрастает. Если произведение зарядов реагирующих ионов отрицательно, то с увеличением ионной силы скорость реакции уменьшается. Чем больше заряд частиц, тем сильнее зависимость логарифма отношения констант скоростей от корня квадратного ионной силы (рис. 4.19).

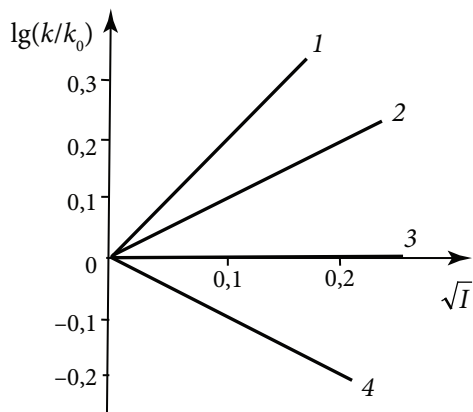


Рис. 4.19. Влияние ионной силы раствора на скорость гетероциклических реакций при различных значениях параметра  $z_A z_B$ :  $z_A z_B = 2$  (линия 1);  $z_A z_B = 1$  (линия 2);  $z_A z_B = 0$  (линия 3);  $z_A z_B = -1$  (линия 4)

Поскольку предельный закон теории Дебая — Хюккеля справедлив только для разбавленных растворов, то и уравнение Бренстеда справедливо до величины  $\sqrt{I} = 0,2$ .

#### 4.14. Экспериментальные методы изучения кинетических закономерностей

При экспериментальном исследовании кинетических закономерностей нужно каким-либо способом получить кинетическую кривую, т. е. зависимость концентрации исходного вещества (или продукта реакции) от времени. Ранее было кратко отмечено, что существуют химические и физико-химические методы получения кинетических кривых. Теперь рассмотрим этот вопрос подробнее.

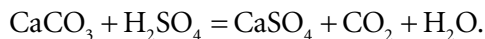
##### 4.14.1. Химические методы получения кинетических кривых

Это одни из самых наглядных методов, при использовании которых с помощью данных химического анализа получается кинетическая кривая. Главная особенность заключается в том, что нужно подобрать корректный метод определения концентрации, при котором после взятия пробы на анализ реакция в пробе прекращается. Это бывает, когда пробу вводят в набор реагентов для анализа, а иногда достаточно просто разбавления пробы водой, и тогда реакция, кинетику которой исследуем, прекращается.

Химический анализ, которым затем в пробе определяется концентрация вещества в определенный момент времени, может быть разным: это и объемное титрование, и фотоколориметрическое определение концентрации, и экстракция и т. д. Главное, что исследуемая реакция остановлена, и в пробе находится та концентрация вещества, которая была в фиксированный момент времени.

Например, при изучении кинетики реакции, в которой одним из продуктов является кислота, логично использовать такой метод получения кинетической кривой: в определенные моменты времени нужно отбирать пробы (одинакового объема) реакционной смеси и титровать их раствором щелочи (одной и той же концентрации). В других случаях кислота может являться исходным веществом, и ее концентрация по ходу реакции будет уменьшаться.

Рассмотрим, например, кинетику взаимодействия твердых карбонатов с растворами минеральных кислот и покажем, как можно химическим методом получить кинетическую кривую, а затем решить прямую и обратную задачи кинетики. Стехиометрические уравнения реакций взаимодействия карбоната кальция с некоторыми минеральными кислотами имеют следующий вид:



Рассматриваемые реакции относятся к гетерогенным, т. е. таким, у которых элементарный акт химического превращения локализован на границе раздела двух фаз (в данном случае на границе твердое вещество — жидкость).

Очевидно также, что концентрация кислоты в реакционной смеси по ходу реакции будет уменьшаться. Данные об изменении концентрации кислоты во времени являются основой для построения кинетической кривой исходного вещества. Концентрация кислоты строго связана с дифференциальным и интегральным уравнением скорости данного процесса.

Скорость гетерогенной химической реакции будет зависеть от площади поверхности раздела фаз  $S$ :

$$w = \frac{1}{S} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \tau} \right)_V,$$

Известно, что изменение глубины реакции связано с изменением числа молей вещества, по которому определяется скорость реакции:

$$d\xi = \frac{dn_{\kappa}}{\nu_{\kappa}},$$

где  $n_{\kappa}$  и  $\nu_{\kappa}$  — число молей и стехиометрическое число кислоты в уравнении реакции. Стехиометрическое число кислоты равно стехиометрическому коэффициенту со знаком минус, так как кислота — вещество исходное. Теперь выражение для скорости гетерогенной реакции имеет вид:

$$w = \frac{1}{S} \frac{dn_{\kappa}}{(\nu_{\kappa}) d\tau}.$$

Преобразуем это выражение, полагая, что объем при протекании реакции постоянный:

$$w = \frac{V}{SV} \frac{dn_{\kappa}}{(\nu_{\kappa}) d\tau} = \frac{V}{S} \frac{dc_{\kappa}}{(\nu_{\kappa}) d\tau}.$$

Опытным путем установлено, что кинетика данных реакций описывается уравнением первого порядка, т. е.

$$w = kc_{\kappa},$$

где  $c_{\kappa}$  — изменяющаяся во времени концентрация кислоты.

Дифференциальное кинетическое уравнение будет выглядеть таким образом:

$$\left( \frac{\partial c_{\kappa}}{\partial \tau} \right)_V = \frac{kSv_{\kappa}}{V} c_{\kappa}.$$

Интегральное кинетическое уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{c_{\kappa}}{c_{\kappa,0}} = \frac{kSv_{\kappa}}{V} \tau,$$

$$\ln c_{\kappa} = \ln c_{\kappa,0} + \frac{kSv_{\kappa}}{V} \tau.$$

Угловой коэффициент получается отрицательным, его размерность — обратное время, с другой стороны, он равен:  $a = \frac{kSv_{\kappa}}{V}$ .

Отсюда находят константу скорости  $k = \frac{aV}{Sv_{\kappa}}$ .

Иногда состав реакционной смеси настолько сложен, что трудно подобрать метод анализа для определения текущих концентраций вещества.

Так, в составе раствора химического меднения кроме компонентов, позволяющих получить металлическую медь, имеются еще несколько добавок, улучшающих стабильность раствора и качество медного покрытия. В этом случае при исследовании кинетики и получении кинетических кривых использовался такой метод. В раствор загружали подготовленные для осаждения заготовки стеклопластика. Каждая из них была предварительно измерена и взвешена. Через какое-то фиксированное время одна из заготовок вынималась из раствора, а вместо нее опускалась другая, такая же. Это было сделано для того, чтобы степень загрузки раствора химического меднения не изменялась. Вынутую из раствора заготовку промывали, обсушивали и взвешивали. Зная размеры заготовки и ее первоначальный вес, нетрудно вычислить толщину получаемого покрытия  $h$ :

$$h = \frac{(m_2 - m_1)}{Sp},$$

где  $S$  — площадь поверхности подложки;  $\rho$  — плотность массы металлической меди;  $m_1$  — масса подложки, на которую осаждалось покрытие до опыта;  $m_2$  — масса подложки после опыта.

По полученным данным можно построить кинетическую кривую в виде зависимости толщины осаждаемой металлической меди от времени, а можно получить зависимость скорости процесса меднения от времени.

Скорость процесса можно выразить через толщину осажденного медного слоя, полученного в единицу времени. Эту величину легко получить, зная время осаждения  $\tau$  каждой подложки:

$$w = \frac{(m_2 - m_1)}{S\rho\tau}.$$

Подложкой служили специально подготовленные образцы стеклотекстолита. Образцы были предварительно нарезаны из листов большого формата, измерены их длина и ширина.

Стадии подготовки образцов:

- обезжиривание в растворах моющих средств;
- промывка от раствора обезжиривания;
- сенсбилизация в растворе двухлористого олова;
- промывка после раствора сенсбилизации;
- активирование в растворе двухлористого палладия;
- промывка после раствора активирования.

#### **4.14.2. Использование фотокolorиметрии**

Фотокolorиметрический метод относится к физико-химическим методам. Фотометрический метод основан на законе Бугера — Ламберта — Бера. Выразим концентрацию окрашенного вещества через оптическую плотность  $D$  среды:

$$D = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right),$$

где под знаком логарифма стоит отношение поверхностной плотности потока излучения, падающего на внешнюю поверхность среды, к прошедшему через среду потоку излучения. Оптическая плотность среды связана с концентрацией оптически активного вещества и толщиной поглощающего слоя следующим соотношением:

$$D = \frac{\varepsilon}{2,3} l c,$$

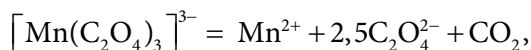
где  $\varepsilon$  — мольный показатель поглощения излучения;  $l$  — толщина поглощающего слоя;  $c$  — концентрация раствора в поглощающем слое.

Если в реакционной смеси присутствует только одно окрашенное вещество, то определение концентрации этого окрашенного вещества в растворе можно

производить фотометрическим методом. Если это вещество относится к исходным веществам, тогда его концентрация будет уменьшаться, если к продуктам реакции, тогда его концентрация будет увеличиваться.

Конечно, фотометрическое определение концентрации окрашенного вещества возможно в некотором интервале концентраций, и для каждого вещества в предварительных опытах этот интервал нужно определить. Но то, что концентрация вещества и оптическая плотность раствора прямо пропорциональны, делает метод фотометрии довольно удобным для использования при изучении кинетических закономерностей простых и сложных реакций.

Рассмотрим, например, применение фотоколориметрии при изучении кинетики реакции разложения комплексного оксалата марганца. В этой реакции реагент  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  окрашен в коричневый цвет, а получаемые продукты бесцветны. Стехиометрическое уравнение реакции имеет вид:



или в символьном виде:



Известно, что кинетика разложения описывается уравнением первого порядка. Следовательно, интегральное кинетическое уравнение данной реакции будет иметь вид:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k\tau.$$

С учетом того, что между концентрацией комплексного оксалата марганца и оптической плотностью раствора наблюдается прямолинейная зависимость, это уравнение преобразуется к такому виду, где даже не нужно вычислять концентрации в начальный момент и любой произвольный момент времени. Получается, что интегральное кинетическое уравнение данного процесса будет иметь вид:

$$\ln \frac{D_0}{D} = k\tau.$$

Еще один пример использования фотометрического метода при изучении кинетики относится к так называемым сложным реакциям. Известно, что интенсивность окраски щелочных растворов фенолфталеина уменьшается во времени из-за образования бесцветного карбинола.

Реакция между фенолфталеином и щелочью является обратимой. Экспериментально полученное кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = k_+ c_{\text{ф}} c_{\text{щ}} - k_- c_{\text{карб}},$$

где  $w$  — скорость реакции;  $k_+$  и  $k_-$  — константы скорости прямой и обратной стадий реакции;  $c_{\text{ф}}$ ,  $c_{\text{щ}}$ ,  $c_{\text{карб}}$  — концентрации фенолфталеина, щелочи и карбинола в реакционной системе в разные моменты времени, т. е. текущие концентрации этих веществ.

Обычно реакция протекает при большом избытке щелочи,  $c_{\text{ф}} \ll c_{\text{щ}}$ . В этом случае концентрация щелочи в реакционной системе будет постоянной и равной начальной ее концентрации  $c_{\text{щ},0}$ .

Теперь опытное кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = k' c_{\text{ф}} - k_- c_{\text{карб}},$$

где эффективная константа скорости  $k' = k_+ c_{\text{щ},0}$ .

Переходя от дифференциального уравнения к интегральному, получим

$$\ln(x_{\infty} - x) = -(k' + k_-)\tau + \ln x_{\infty}.$$

Определение концентрации исходного вещества проводят фотометрическим методом. В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{2,3} l c_{\text{ф}},$$

где  $\varepsilon_{\text{ф}}$  — мольный показатель поглощения излучения фенолфталеином;  $l$  — толщина поглощающего слоя;  $c_{\text{ф}}$  — текущая концентрация фенолфталеина.

Прямопропорциональная зависимость между оптической плотностью и концентрацией выполняется для водных щелочных растворов фенолфталеина в интервале концентраций  $c_{\text{ф}}$  от 0 до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup>.

$$D_0 = \frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{2,3} l c_{\text{ф},0} \quad D_{\infty} = \frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{2,3} l c_{\text{ф},\infty}.$$

Согласно балансовым соотношениям  $c_{\text{ф}} = c_{\text{ф},0} - x$  и  $c_{\text{ф},\infty} = c_{\text{ф},0} - x_{\infty}$ . Выразим текущую и равновесную плотность глубины реакции через оптические плотности:

$$x = \frac{(D_0 - D)2,3}{\varepsilon_{\text{ф}} l},$$

$$x_{\infty} = \frac{(D_0 - D_{\infty})_{2,3}}{\varepsilon_{\phi} l}.$$

Теперь эти выражения можно подставить в интегральное кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка и получить выражение, по которому, используя оптическую плотность раствора в разные моменты времени, можно решить и прямую и обратную задачи химической кинетики и для сложной реакции.

$$\ln(D - D_{\infty}) = -(k' + k^{(\text{обп})})\tau - \ln(D_0 - D_{\infty}).$$

#### 4.14.3. Использование поляриметрии

Известно, что некоторые вещества способны поворачивать на определенный угол плоскость поляризации линейно-поляризованного света. Такие вещества называются оптически активными веществами. Считается, что оптическая активность этих веществ связана с наличием в их молекулах «асимметричного» атома углерода. Это такой атом углерода, который связан с различными по природе атомами.

Как экспериментально установлено, если концентрации оптически активного вещества не очень велики, угол поворота  $\alpha_k$  плоскости поляризации будет пропорционален произведению длины пути  $l$  линейно поляризованного излучения в исследуемой среде на концентрацию  $c_k$  данного оптически активного вещества, т. е. будет соответствовать уравнению

$$\alpha_k = \alpha_k^* l c_k,$$

где  $\alpha_k^*$  — постоянная вращения оптически активного вещества  $k$ . Этот коэффициент зависит от природы оптически активного вещества. На него также оказывают влияние частота излучения, температура, давление.

Если в реакции образуется или расходуется только одно оптически активное вещество, то проблема определения концентрации в любое время решается просто. На специальном приборе — поляриметре — определяется угол поворота плоскополяризованного света по ходу реакции. По сути, это кинетическая кривая. Далее можно перевести экспериментальные данные в обычный формат: концентрация в зависимости от времени, и обрабатывать кинетическую кривую для определения параметров кинетического уравнения.

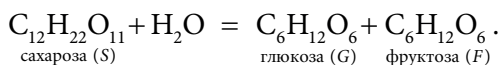
Проблема усложняется, если в растворе присутствует не одно, а несколько оптически активных веществ. Тогда наблюдаемый на опыте угол поворота  $\alpha$



плоскости поляризации будет равен сумме величин углов поворота каждого оптически активного вещества  $\alpha_k$ :

$$\alpha = \sum_k \alpha_k = \sum_k \alpha_k^* l c_k.$$

Рассмотрим случай, когда в реакционной системе присутствует не одно, а несколько оптически активных веществ. При протекании реакции инверсии сахарозы в системе образуются три оптически активных вещества. Сахароза в водных растворах инвертируется на моносахариды — глюкозу и фруктозу согласно стехиометрическому уравнению:



В результате в системе при протекании этой реакции присутствуют три оптически активных вещества — сахароза (S), глюкоза (G) и фруктоза (F). Следовательно,

$$\alpha = l(\alpha_S^* c_S + \alpha_G^* c_G + \alpha_F^* c_F).$$

Но для решения задач кинетики нужно значение начальной и текущей концентрации только одного вещества — исходного. Для того чтобы из данных по измерению угла поворота плоскости поляризованного света раствора ( $\alpha$  в разные моменты времени) получить те данные, которые нужны для решения кинетического уравнения, нужно рассмотреть все балансовые соотношения, которые возможны в данной реакции, а именно:

$$c_S = c_{S,0} - x; \quad c_G = x; \quad c_F = x.$$

При составлении этих соотношений было учтено, что реакция инверсии сахарозы протекает с плотностью глубины, равной  $x$ , и что в начальный момент времени в системе еще нет ни глюкозы, ни фруктозы. Теперь выражение для общего («текущего») угла поворота плоскости поляризованного света имеет вид:

$$\alpha = l[\alpha_S^* c_{S,0} + (\alpha_G^* + \alpha_F^* - \alpha_S^*) x].$$

Анализируя полученное уравнение, можно заметить, что в момент времени, равный нулю, плотность глубины химической реакции тоже равна нулю, а при бесконечно большом значении времени, когда в системе уже не осталось сахарозы, из балансовых соотношений следует, что

$$x_\infty = c_{S,0} = c_{G,\infty} = c_{F,\infty}.$$

Следовательно, справедливы соотношения

$$\alpha_0 = l\alpha_S^*c_{S,0}; \quad \alpha_\infty = l(\alpha_G^* + \alpha_F^*)c_{S,0}.$$

Далее, проводя анализ полученных соотношений, можно отметить, что выражение угла поворота будет включать в себя длину пути света (т. е. длину оптической ячейки). Конечно, эту величину хотелось бы исключить из кинетического уравнения.

Известно, что рассматриваемая реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка, т. е. уравнением

$$\ln \frac{c_{S,0}}{c_{S,0} - x} = k\tau.$$

Значит, для нахождения константы скорости нам нужно каким-то образом выразить через углы поворота плоскости поляризованного света не сами кон-

центрации, а отношение исходной концентрации к текущей, т. е.  $\frac{c_{S,0}}{c_{S,0} - x}$ .

Рассмотрим сначала разность

$$\begin{aligned} \alpha_\infty - \alpha &= -l[\alpha_S^*c_{S,0} + (\alpha_G^* + \alpha_F^* - \alpha_S^*)x] + l(\alpha_G^* + \alpha_F^*)c_{S,0} = \\ &= l(\alpha_G^* + \alpha_F^* - \alpha_S^*)(c_{S,0} - x), \end{aligned}$$

затем разность

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = l(\alpha_G^* + \alpha_F^*)c_{S,0} - l\alpha_S^*c_{S,0} = l(\alpha_G^* + \alpha_F^* - \alpha_S^*)c_{S,0}.$$

Комбинируя эти две разности, получим

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha} = \frac{c_{S,0}}{c_{S,0} - x}.$$

Из этого соотношения следует, что достаточно получить зависимость угла поворота плоскости поляризации света реакционной смеси от времени, чтобы

вычислить для любого момента времени  $\tau$  значение функции  $\frac{c_{S,0}}{c_{S,0} - x}$ .

Очевидно, что начальный и конечный углы поворота связаны между собой выражением

$$\alpha_\infty = \frac{\alpha_G^* + \alpha_F^*}{\alpha_S^*} \alpha_0.$$

Это соотношение существенно упрощает проведение расчетов: можно измерить  $\alpha_0$ , а затем, используя справочные данные о постоянных вращения для оптически активных веществ, вычислить угол  $\alpha_\infty$ . Иногда для окончания реакции нужно очень много времени, поэтому такой расчет довольно удобен.

### Вопросы для самоконтроля

1. Предметом какого раздела физической химии является скорость химического превращения?
2. Какая классификация химических реакций существует в химической кинетике?
3. Как определяется скорость химической реакции?
4. Как зависит скорость химической реакции от концентрации исходных веществ?
5. Что называется кинетическим уравнением?
6. Приведите примеры реакций разных кинетических порядков.
7. Что такое кинетическая кривая?
8. Как по кинетической кривой можно определить скорость реакции?
9. Какой вид имеют кинетические кривые участников реакции?
10. Какие реакции можно назвать односторонними реакциями первого порядка?
11. На примере реакции первого порядка покажите, как получается дифференциальное уравнение скорости реакции.
12. Какой вид имеет интегральное уравнение реакции первого порядка и как практически подтверждают соответствие кинетики исследуемой реакции именно такому уравнению?
13. Что такое прямая и обратная задачи химической кинетики?
14. Что такое время полупревращения?
15. Будут ли дифференциальные кинетические уравнения реакции других порядков такими же, как уравнения первого порядка?
16. Приведите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакции второго порядка, в которой участвуют разные по природе вещества с разной концентрацией.
17. Как подтвердить, что кинетика реакции соответствует второму порядку, и как решить прямую и обратную задачу для такой реакции?
18. В каких случаях реакции второго порядка кинетические уравнения имеют другой вид?
19. Можно ли вывести единое кинетическое интегральное уравнение для всех случаев химических реакций?
20. Как организовать эксперимент по определению частных порядков реакции?
21. В чем заключается дифференциальный метод определения порядка реакции?
22. Можно ли использовать интегральные кинетические уравнения для определения частного порядка реакции?

23. Если химическую реакцию проводить в закрытой и открытой системах, то будут ли различными скорость реакции и основные уравнения?

24. Какие бывают реакторы открытого типа?

25. Какими законами описывается зависимость скорости реакции от температуры?

26. Как можно вывести уравнение Аррениуса?

27. Как можно определить энергию активации?

28. Как влияет природа растворителя на скорость реакции?

29. Какой параметр характеризует влияние растворителя на скорость реакции, протекающей в растворе?

30. Как влияет взаимодействие между молекулами растворителя и молекулами растворенных веществ на кинетические параметры?

31. На какие реакции природа растворителя оказывает наибольшее влияние?

32. Будет ли ионная сила раствора оказывать влияние на скорость реакции, протекающей в растворе?

33. Как можно экспериментально получить кинетическую кривую?

34. Расскажите о химических методах получения кинетической кривой.

35. Какое существует обязательное условие использования физико-химического метода для снятия кинетической кривой.

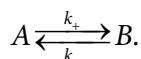
36. Покажите, как можно использовать фотоколориметрический метод для получения кинетической кривой.

37. Расскажите об использовании поляриметрии для решения обратной задачи кинетики.

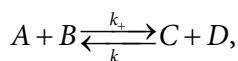
## 5. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

### 5.1. Обратимые реакции первого порядка

Сложная реакция, состоящая из двух элементарных реакций первого порядка, одна из которых протекает в обратном направлении, называется *обратимой реакцией первого порядка*. Схематично обратимую реакцию первого порядка можно представить как



К обратимым реакциям относятся, например, изомерные превращения в различных классах органических соединений. Обратимые реакции могут быть не только первого, но и второго порядка:



а также смешанного порядка:  $A + B \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} C$  или  $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B + C$ .

В общем можно сказать, что все реакции обратимы. Но часто скорость прямой стадии существенно больше скорости обратной стадии, и тогда считается, что эта реакция протекает в одном направлении, необратимо.

Запишем обратимую реакцию отдельно по стадиям.

Реакция, протекающая слева направо (условно она называется «прямая реакция») с константой скорости  $k_+$ , соответствует уравнению  $A \xrightarrow{k_+} B$ .

Реакция, протекающая справа налево (обратная реакция) с константой скорости  $k_-$ , соответствует уравнению  $B \xrightarrow{k_-} A$ .

Кинетическое уравнение прямой реакции:  $w_+ = k_+ c_A$ .

Кинетическое уравнение обратной реакции:  $w_- = k_- c_B$ .

Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций:

$$w = w_+ - w_-.$$

С другой стороны, скорость реакции можно выразить через плотность глубины реакции:

$$w = \frac{dc_A}{v_A d\tau} = \frac{d(c_{A,0} - x)}{(-1)d\tau} = \frac{dx}{d\tau}.$$

Получим дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_+ (c_{A,0} - x) - k_- (c_{B,0} + x).$$

Преобразуем его:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_+ c_{A,0} - k_- c_{B,0} - (k_+ + k_-) x.$$

При достижении равновесия скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, т. е. общая скорость равна нулю. При этом плотность глубины реакции обозначается  $x_{\text{равн}}$ .

С учетом этого запишем для состояния равновесия

$$k_+ c_{A,0} - k_- c_{B,0} - (k_+ + k_-) x_{\text{равн}} = 0.$$

Выразим в явной форме равновесную плотность глубины реакции:

$$x_{\text{равн}} = \frac{k_+ c_{A,0} - k_- c_{B,0}}{k_+ + k_-}.$$

Теперь дифференциальное кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_+ + k_-) (x_{\text{равн}} - x).$$

Оно по форме напоминает дифференциальное уравнение просто реакции первого порядка  $\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)$ , только вместо одной константы имеем сумму констант скоростей, а вместо начальной концентрации — равновесную плотность глубины реакции. Найдём решение этого уравнения, обозначив сумму констант скоростей прямой и обратной стадий как  $\Sigma k$ . После интегрирования получим

$$\Sigma k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}} - x}.$$

Сумму констант из этого уравнения можно найти расчетным методом либо графически.

Для того чтобы найти каждую из констант скоростей реакций, воспользуемся системой уравнений:

$$K_r^c = \frac{c_B^{\text{равн}}}{c_A^{\text{равн}}} = \frac{c_{B,0} + x_{\text{равн}}}{c_{A,0} - x_{\text{равн}}} = \frac{k_+}{k_-};$$

$$k_+ = \frac{K_r^c \cdot \Sigma k}{K_r^c + 1};$$

$$k_- = \frac{\Sigma k}{K_r^c + 1}.$$

Для решения *прямой задачи кинетики* нужно выразить в явном виде зависимость концентраций веществ А и В от времени:

$$x = x_{\text{равн}} \left( 1 - e^{-(k_+ + k_-)\tau} \right);$$

$$x_{\text{равн}} = \frac{K_r^c \cdot c_{A,0} - c_{B,0}}{K_r^c + 1}.$$

Теперь легко найти и кинетическую кривую продукта (если его в начале реакции нет, то  $c_B = x$ ), и концентрацию реагента по формуле

$$x = \frac{K_r^c \cdot c_{A,0} - c_{B,0}}{K_r^c + 1} \left( 1 - e^{-(k_+ + k_-)\tau} \right),$$

$$c_A = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{K^c + 1} \left( 1 - e^{-(k_+ + k_-)\tau} \right).$$

Известно, что практически для любой двусторонней реакции существует некоторый начальный промежуток времени, когда величина глубины протекания реакции мала и двустороннюю реакцию можно рассматривать как одностороннюю.

Если скорости прямой и обратной реакций вообще несопоставимы, например,  $w_- = 0,01w_+$ , то двустороннюю реакцию можно считать односторонней (прямой) практически на всем интервале времени протекания реакции.

При приближении к концу любой реакции (через бесконечно большое время) абсолютно все реакции становятся обратимыми и скорости прямой и обратной реакции становятся соизмеримыми, т. е. можно сказать, что реакция является односторонней только в том случае, если скорость прямой реакции гораздо больше скорости обратной и, кроме того, эта реакция находится далеко от равновесия.

## 5.2. Быстрые реакции и релаксационный метод

Скорости многих реакций можно измерить, смешав два раствора и проследив изменение концентрации во времени. Современные методы позволяют следить за динамикой процесса с временным разрешением до  $10^{-10}$  с, однако существуют реакции, которые идут гораздо быстрее, у них время полупревращения  $10^{-12}$  с, это так называемые *пикосекундные элементарные реакции*. К ним относятся в первую очередь ионные реакции в растворах, которые в обоих направлениях протекают настолько быстро, что равновесие устанавливается практически мгновенно.

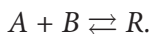
Например, кинетику таких важных реакций, как  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$  или  $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$ , нельзя изучить обычными методами, так как реакция заканчивается задолго до того, как раствор будет тщательно перемешан. Для изучения кинетики таких реакций используют *релаксационные методы*. Они были разработаны в 1950-х гг. М. Эйгеном.

Суть методов релаксации заключается в том, что равновесная система внезапно подвергается возмущению, выводящему ее из равновесия в новые условия. Затем она релаксирует к состоянию равновесия при новых условиях, а скорость релаксации определяется константами скорости и механизмом процесса. Какого типа возможны возмущения? — Например, температурный скачок (за счет разрядки электрического конденсатора, или при использова-



нии лазерного импульса, или путем погружения образца в горячую воду для внезапного повышения температуры). Кинетика этих реакций описывается уравнениями обратимых реакций различных порядков. Рассмотрим применение метода релаксации для реакции, в которой прямая стадия имеет второй порядок, а обратная — первый.

Схему такой реакции можно представить как



Скорость прямой стадии описывается уравнением  $w_1 = \frac{dc_A}{(-1)d\tau} = k_1 c_A c_B$ .

Скорость обратной стадии — уравнением  $w_{-1} = \frac{dc_A}{d\tau} = k_{-1} c_R$ .

Обозначим  $\tilde{c}_A, \tilde{c}_B, \tilde{c}_R$  равновесные концентрации исходных веществ  $A$  и  $B$  и продукта реакции  $R$ ;  $x$  — малое изменение концентрации (возмущение). Если вызвать малые отклонения системы от состояния равновесия, то скорость установления нового равновесия будет *линейной функцией этих отклонений*. Пусть концентрации исходных веществ за счет возмущения увеличились, а концентрация продукта уменьшилась. Обозначим новые значения концентраций реагентов после возмущения как  $c_A, c_B, c_R$ . Запишем концентрации реагентов.

В момент первого равновесия:  $\tilde{c}_A, \tilde{c}_B, \tilde{c}_R$ .

После возмущения:  $\tilde{c}_A + x, \tilde{c}_B + x, \tilde{c}_R - x$ .

Иначе это можно записать:  $c_A, c_B, c_R$ .

Процесс релаксации подчиняется той же кинетике, что и сама реакция, т. е. прямая реакция (при выражении скорости через изменение концентрации реагента  $A$ ) описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dc_A}{(-1)d\tau} = k_1 c_A c_B = k_1 (\tilde{c}_A + x)(\tilde{c}_B + x),$$

а обратная реакция — уравнением

$$\frac{dc_A}{(+1)d\tau} = k_{-1} c_R = k_{-1} (\tilde{c}_R - x).$$

Выразим скорость всей реакции релаксации при переходе к новому состоянию равновесия:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{d(\tilde{c}_A + x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = -k_1 (\tilde{c}_A + x)(\tilde{c}_B + x) + k_{-1} (\tilde{c}_R - x).$$

После преобразования, с учетом того, что  $x$  — очень малая величина и  $x^2 \ll x$ , получим

$$\frac{dx}{d\tau} = -[k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}]x.$$

Введем понятие «время релаксации»:

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}}.$$

Это уравнение относится к уравнениям первого порядка, потому что выражение в скобках не зависит от времени.

С учетом времени релаксации получим  $\frac{dx}{d\tau} = -\frac{x}{\tau_{\text{рел}}}$ . Проинтегрируем это выражение. Получим  $\ln \frac{x}{x_0} = -\frac{\tau}{\tau_{\text{рел}}}$ .

Анализ полученного уравнения показывает, что время релаксации — это время, за которое величина возмущения системы уменьшится в  $e$  раз:

$$x = x_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_{\text{рел}}}}.$$

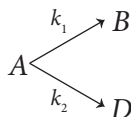
Преобразуем уравнение:

$$\frac{1}{\tau_{\text{рел}}} = k_{-1} + k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B).$$

Теперь, строя график в координатах обратное время релаксации — сумма равновесных концентраций  $A$  и  $B$ , можно найти значения констант скоростей каждой из стадий (рис. 5.1).

### 5.3. Параллельные реакции

Реакции, в которых исходные вещества превращаются одновременно по нескольким направлениям в различные продукты, называются *параллельными*:



Пример — нитрование бензола:  
 $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Скорость расходования исходного реагента А может быть представлена как

$$w = w_1 + w_2.$$

Для решения прямой кинетической задачи запишем дифференциальное кинетическое уравнение через текущую концентрацию  $c_A$ :

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A,$$

или через плотность глубины реакции  $x$ :

$$-\frac{d(c_{A,0} - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(c_{A,0} - x).$$

Получим интегральное кинетическое уравнение параллельной реакции.

Общий вид кинетических кривых приведен на рис. 5.2.

Линеаризация экспериментальных данных в соответствующих координатах (рис. 5.3) позволит определить сумму констант скоростей.

Выразим уравнение кинетической кривой для исходного вещества А:

$$c_{A,0} - x = c_A = c_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)\tau}.$$

Общая концентрация продуктов реакции (при условии  $c_{B,0} = c_{D,0} = 0$ ) будет равна:

$$c_B + c_D = x = c_{A,0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}].$$

С другой стороны, каждую из реакций можно охарактеризовать плот-

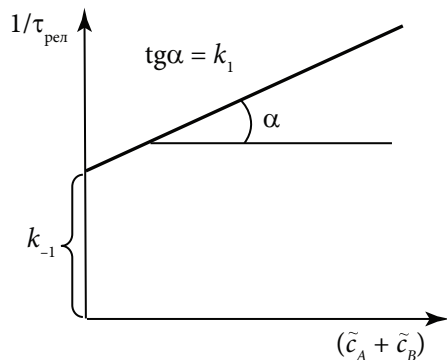


Рис. 5.1. Зависимость обратного времени релаксации от концентрации исходных веществ

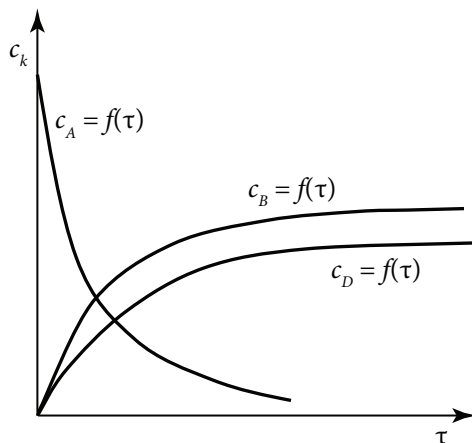


Рис. 5.2. Кинетические кривые параллельной реакции

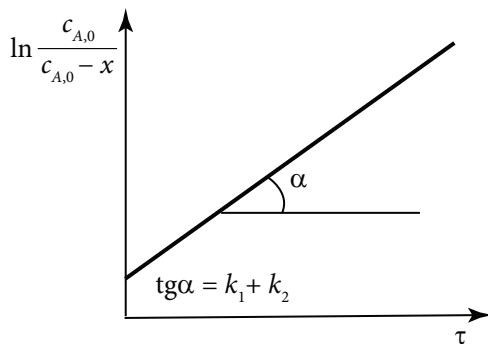


Рис. 5.3. Зависимость натурального логарифма отношения концентраций от времени

ностями глубин  $x_1$  и  $x_2$ , и проведя преобразования, получим балансовые соотношения:

$$c_{A,0} - x = c_{A,0} - x_1 - x_2; \quad c_B = c_{B,0} + x_1; \quad c_D = c_{D,0} + x_2.$$

Выразим скорость накопления продукта  $B$  по кинетическому уравнению первой реакции:

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A = k_1 c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)\tau}.$$

Интегрирование приводит к

$$c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}).$$

Аналогично можно получить уравнение кинетической кривой и для продукта другой реакции:

$$c_D = \frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}).$$

Найдем отношение концентраций продуктов параллельной реакции:

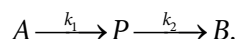
$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Уравнение материального баланса можно записать как  $c_{A,0} = c_A + c_B + c_D$ .

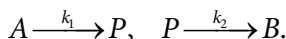
Отношение концентраций продуктов параллельной реакции постоянно и не зависит от времени.

#### 5.4. Последовательные реакции

Это такие реакции, которые состоят из последовательных элементарных стадий. Промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей. Обычно очень трудно рассчитать концентрацию промежуточного вещества в любое время. Аналитические выражения получены только для последовательных реакций с двумя односторонними мономолекулярными элементарными стадиями. Это реакция типа



Можно записать такую последовательную реакцию в виде системы стадий:



Законы скорости для стадий будут иметь вид:

$$w_1 = k_1 c_A, \quad w_2 = k_2 c_P.$$

Общий вид кинетических кривых приведен на рис. 5.4.

Как видно из рис. 5.4, на кинетической кривой промежуточного вещества имеется максимум, а на кинетической кривой продукта — вначале некоторый период с очень малой скоростью реакции, так называемый *индукционный период*. В этот период в системе идет накопление промежуточного продукта, его еще мало, и конечного продукта в системе почти нет. Легко видеть из расположения кривых, что максимум на кривой промежуточного продукта совпадает по времени с точкой перегиба на кривой конечного продукта.

Для решения прямой задачи кинетики, т. е. для нахождения зависимости концентрации от времени для любого участника реакции, предположим, что в предварительных опытах нам удалось найти константы скоростей каждой из стадий, и мы точно знаем, что реакция описывается таким механизмом протекания.

Запишем дифференциальное кинетическое уравнение первой стадии:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (c_{A,0} - x).$$

Интегральное кинетическое уравнение первой стадии имеет вид:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k_1 \tau.$$

Уравнение кинетической кривой для исходного вещества:

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 \tau}.$$

Суммарная скорость образования промежуточного вещества равна алгебраической сумме скоростей образования вещества  $P$  в первой стадии и расходования его во второй стадии:

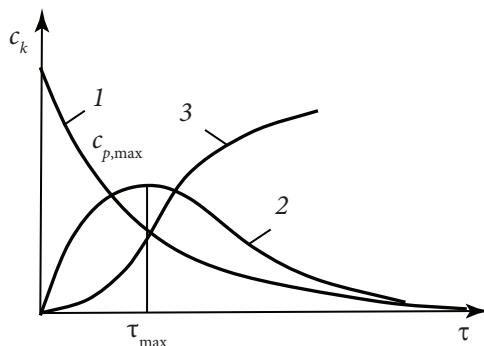


Рис. 5.4. Кинетические кривые последовательной реакции:

- 1 — зависимость концентрации исходного вещества от времени;
- 2 — зависимость концентрации промежуточного вещества от времени;
- 3 — зависимость концентрации продукта реакции от времени

$$\frac{dc_p}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_p,$$

$$\frac{dc_p}{d\tau} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 \tau} - k_2 c_p.$$

Для того чтобы решить дифференциальное уравнение, преобразуем его следующим образом: сгруппируем переменные и умножим обе его части на величину  $e^{k_2 \tau}$  (множитель Эйлера). При этом нужно вспомнить, что в левой части

$$e^{k_2 \tau} \frac{dc_p}{d\tau} + c_p k_2 e^{k_2 \tau} = \frac{d(c_p e^{k_2 \tau})}{d\tau}.$$

Теперь получим

$$\frac{d(c_p e^{k_2 \tau})}{d\tau} = k_1 c_{A,0} e^{(k_2 - k_1) \tau}.$$

Интегрирование уравнения от 0 до  $c_p$  и от 0 до  $\tau$  приводит к выражению

$$c_p e^{k_2 \tau} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} [e^{(k_2 - k_1) \tau} - 1].$$

Теперь выражаем в явном виде зависимость концентрации промежуточного вещества от времени:

$$c_p = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} [e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}].$$

В любой момент времени справедливо уравнение материального баланса:

$$c_B = c_{A,0} - c_A - c_p.$$

Следовательно, легко получить

$$c_B = c_{A,0} \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right].$$

Найдем координаты максимума на кинетической кривой промежуточного продукта и проанализируем, от каких факторов зависят высота максимума и время достижения максимума.

В точке максимума первая производная уравнения кривой равна нулю:

$$\frac{dc_p}{d\tau} = 0, \text{ т. е. для точки максимума на кривой промежуточного вещества спра-}$$

ведливо выражение

$$\frac{c_{A,0}k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 e^{-k_2 \tau_{\max}}) = 0.$$

Отсюда можно получить выражение для времени максимума:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)},$$

где  $\gamma = k_2/k_1$ .

Теперь можно найти и максимальную концентрацию промежуточного вещества:

$$c_{p,\max} = \frac{c_{A,0}}{\gamma - 1} \left( e^{\frac{\ln \gamma}{\gamma - 1}} - e^{\frac{\gamma \ln \gamma}{\gamma - 1}} \right).$$

Преобразуем показатели степени, учитывая, что  $e^{\ln x} = x$ :

$$c_{p,\max} = c_{A,0} \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}.$$

Анализируя полученные координаты максимума на кинетической кривой промежуточного вещества, можно сделать вывод, что высота максимума не зависит от абсолютных значений констант скоростей стадий, а зависит лишь от их соотношения. С ростом отношения  $\gamma$  максимум на кривой смещается к началу координат и становится ниже.

Константу скорости первой стадии находят известными методами по интегральному кинетическому уравнению первой стадии  $\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k_1 \tau$ . Для нахождения константы скорости второй стадии прологарифмируем уравнение

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \gamma = \ln \frac{c_{A,0}}{c_{p,\max}}.$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{\max}} \ln \frac{c_{A,0}}{c_{p,\max}}.$$

Величину константы скорости второй стадии найдем, определив экспериментально координаты максимума на кинетической кривой интермедиата.

### 5.5. Квазистационарный режим

Если лимитирующей является первая стадия, т. е. если  $k_1 \ll k_2$ , то скорость превращения промежуточного вещества значительно выше скорости его возникновения. Уравнение кинетической кривой интермедиата будет иметь вид:

$$c_p = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \cong \frac{k_1}{k_2} c_{A,0} e^{-k_1 \tau}.$$

Уравнение кинетической кривой реагента:

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 \tau}.$$

Уравнение кинетической кривой продукта:

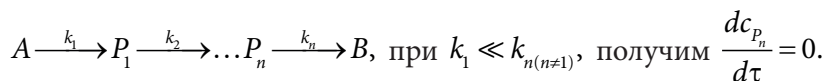
$$c_B = c_{A,0} (1 - e^{-k_1 \tau}).$$

В этом случае можно говорить, что формально реакция протекает в одну стадию с константой скорости  $k_1$  без образования промежуточного вещества  $c_p \cong 0$ .

Возьмем производную по времени от выражения

$$\frac{dc_p}{d\tau} = \frac{c_{A,0} k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 e^{-k_2 \tau_{\max}}) = 0,$$

получим, что концентрация неустойчивого интермедиата становится стационарной. И для последовательной реакции с большим числом стадий



Скорости образования и расходования интермедиатов в последовательных стадиях сложной реакции в любой момент, кроме начального, одинаковы и равны скоростям расходования реагента и накопления конечного продукта, т. е. сложная реакция протекает как *квазистационарная* или в *квазистационарном режиме*.



Стационарный режим устанавливается в открытой системе, при этом концентрации промежуточных веществ в данной точке пространства остаются постоянными. А это означает, что скорости образования и расходования про-

межуточных веществ одинаковы, т. е.  $c_k = \text{const}$ ;  $\frac{dc_k}{d\tau} = 0$ .

Для закрытых систем в некоторых случаях можно ввести понятие *квазистационарного режима*. Например, для реакции  $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$ , если  $k_1 \ll k_2$ , после  $\tau > \tau_{\max}$  уравнение кинетической кривой интермедиата примет вид

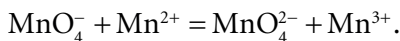
$$c_p = \frac{k_1}{k_2} c_{A,0} e^{-k_1 \tau}, \text{ а уравнение кинетической кривой реагента — } c_A = c_{A,0} e^{-k_1 \tau}.$$

Легко видеть, что отношение  $\frac{c_p}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$ .

С течением времени отношение концентрации промежуточного вещества и исходного не изменяется, и говорят, что реакция протекает в квазистационарном режиме. В таких случаях можно выразить трудно определяемую на опыте концентрацию промежуточного вещества через концентрацию исходного реагента и исключить ее из системы дифференциальных уравнений. Тогда в системе уравнений остаются лишь аналитически определяемые концентрации.

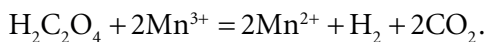
## 5.6. Автокаталитические реакции

Реакция называется автокаталитической, если она ускоряется одним из продуктов реакции. Примером автокатализа является окисление щавелевой кислоты перманганатом. Здесь катализирующим действием обладает продукт реакции — ион двухвалентного марганца. Первой стадией реакции является взаимодействие перманганат-иона с ионом марганца (2+):



Эта стадия протекает медленно, т. е. является лимитирующей.

Далее трехвалентный ион марганца реагирует с щавелевой кислотой, образуя двуокись углерода и ионы двухвалентного марганца:



Эта реакция протекает быстро.

Автокаталитическая реакция начинается с очень малой скоростью, но по мере накопления продукта — катализатора — скорость реакции возра-

стает и достигает максимума. Достигнув максимума, скорость реакции уменьшается за счет снижения концентрации исходного реагента.

Кинетику автокаталитической реакции можно рассматривать двояко.

*Случай 1.* Вещество, являющееся продуктом реакции, находится в следовых количествах изначально в системе; уравнение реакции в этом случае записывают так:



причем  $c_{B,0} \neq 0$ . Это так называемый «метод затравки», так как количество продукта очень мало:  $c_{B,0} \ll c_{A,0}$ .

Дифференциальное кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} + x).$$

Уравнение скорости можно записать следующим образом:

$$w = kc_Ac_B = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} + x),$$

где  $x$  — количество прореагировавшего вещества  $A$ .

Разделим переменные и проинтегрируем это уравнение:

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A,0} - x)(c_{B,0} + x)} = \int_0^\tau k d\tau.$$

Получим интегральное кинетическое уравнение автокаталитической реакции:

$$\ln \frac{c_{A,0} (c_{B,0} + x)}{c_{B,0} (c_{A,0} - x)} = (c_{A,0} + c_{B,0}) k \tau.$$

Если  $x \ll c_{A,0}$ , то интегральное уравнение преобразуется:

$$\ln \frac{(c_{B,0} + x)}{c_{B,0}} = (c_{A,0} + c_{B,0}) k \tau.$$

Или можно записать иначе:

$$\ln c_B = \ln c_{B,0} + (c_{A,0} + c_{B,0}) k \tau.$$

Графически обработав экспериментальные данные (рис. 5.5), можно определить и величину константы скорости автокаталитической реакции и величину «затравки»:

$$\operatorname{tg} \alpha = (c_{A,0} + c_{B,0})k.$$

*Случай 2.* Продукта реакции вначале нет, но он постепенно накапливается в системе. Этому случаю соответствует схема

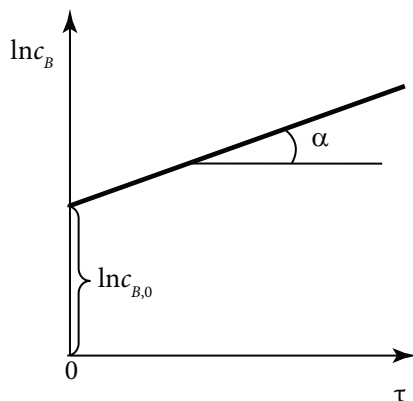
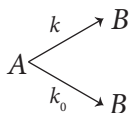


Рис. 5.5. Зависимость натурального логарифма концентрации продукта реакции от времени

То есть одна стадия является каталитической (константа скорости  $k$ ), а вторая — некаталитической (с константой скорости  $k_0$ ), причем очевидно, что  $k_0 \ll k$ .

Кинетика каталитической стадии описывается уравнением  $\frac{dx}{d\tau} = kc_Ac_B$ ,

а некаталитической стадии — уравнением  $\frac{dx}{d\tau} = k_0c_A$ .

Дифференциальное кинетическое уравнение всего процесса в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_Ac_B + k_0c_A = k(c_{A,0} - x)x + k_0(c_{A,0} - x),$$

или после преобразования:  $\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A,0} - x)\left(x + \frac{k_0}{k}\right)$ . Очевидно, что  $\frac{k_0}{k} \ll 1$ .

Сравнивая конечные дифференциальные уравнения в обоих случаях, приходим к выводу, что они с математической точки зрения идентичны, причем и  $c_{B,0}$  (концентрация затравки), и отношение констант  $k_0/k$  — очень маленькие величины.

Обозначив  $c_{A,0} = a$ ;  $c_{B,0} = b$ , выведем уравнения кинетических кривых:

$$x = \frac{b(e^{(a+b)k\tau} - 1)}{1 + \frac{b}{a}e^{(a+b)k\tau}};$$

$$c_A = a - x = \frac{a+b}{1 + \frac{b}{a} e^{(a+b)k\tau}};$$

$$c_B = b + x = \frac{a+b}{1 + \frac{a}{b} e^{-(a+b)k\tau}}.$$

Определим координаты максимума на кривых «скорость — концентрация продукта» (рис. 5.6) и «скорость — время» (рис. 5.7).

Когда достигается максимальная скорость, значение  $x_{\max}$  определяется условием  $\frac{dw}{dx} = 0$ ,  $\frac{dw}{dx} = k(c_{A,0} - c_{B,0}) - 2kx = 0$ .

Отсюда

$$x_{\max} = \frac{c_{A,0} - c_{B,0}}{2};$$

$$c_{B,\max} = c_{B,0} + x_{\max} = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{2};$$

$$w_{\max} = \frac{k(c_{A,0} + c_{B,0})^2}{4}.$$

Время достижения максимальной скорости:

$$\ln \frac{c_{A,0} (c_{B,0} + x)}{c_{B,0} (c_{A,0} - x)} = (c_{A,0} + c_{B,0}) k \tau_{\max},$$

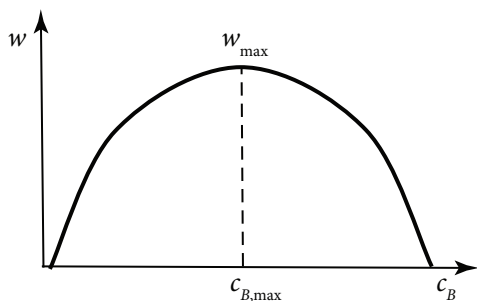


Рис. 5.6. Зависимость скорости автокаталитической реакции от концентрации продукта

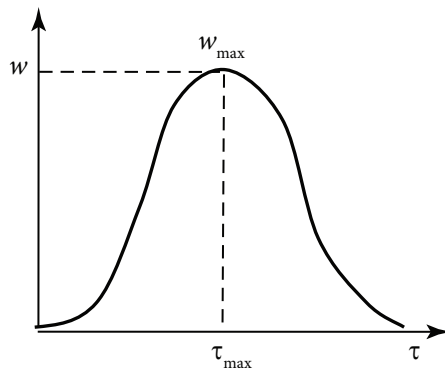


Рис. 5.7. Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени

$$\text{но } x_{\max} = \frac{c_{A,0} - c_{B,0}}{2}, \text{ значит, } \tau_{\max} = \frac{\ln \frac{a}{b}}{(a+b)k}.$$

В присутствии некоторых веществ скорость реакции может уменьшаться. Это — ингибирование, а вещества, замедляющие скорость реакции, называются ингибиторами. Сущность явления ингибирования состоит в том, что ингибитор вступает в химическое взаимодействие с реагентом или чаще с промежуточными веществами с образованием устойчивых соединений, обладающих низкой реакционной способностью. Например, ингибиторы применяются для снижения деструкции полимерных материалов, протекающей под действием теплоты и УФ-излучения. Автокаталитический характер некоторых стадий сложных реакций приводит к появлению химических колебаний.

### 5.7. Особенности гетерогенных реакций

В любой гетерогенной реакции взаимодействие реагентов происходит на поверхности раздела фаз. Гетерогенная реакция — это совокупность нескольких элементарных реакций, таких как:

- доставка реагента из раствора к поверхности твердого тела;
- собственно химическая реакция на поверхности твердого тела;
- отвод продуктов реакции от поверхности в глубь раствора.

Возможно еще несколько стадий:

- дополнительное химическое превращение реагента в растворе, как то: ассоциация или диссоциация, димеризация, протонизация и т. п.;
- дополнительное превращение продуктов реакции у поверхности твердого тела: комплексообразование, протонизация и т. п.;
- возможна адсорбция исходных веществ и десорбция продуктов.

Одна или несколько стадий могут быть *лимитирующими*, т. е. обладать самой малой скоростью. Именно эти стадии будут определять суммарную скорость всего гетерогенного процесса. Например, при растворении солей в воде или в растворе, наиболее медленной стадией является диффузия.

Состояние и величина поверхности соприкосновения фаз, на которой происходит взаимодействие, имеет большое значение. Примеры гетерогенных процессов: процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе электрод — раствор, гетерогенный катализ. Видно, что гетерогенные реакции многообразны. Конечно, всем им присущи некоторые общие черты,

однако из-за такого многообразия даже определительное выражение для скорости гетерогенной реакции будет в различных реакциях различным.

Рассмотрим вначале гетерогенный процесс, в котором самой медленной стадией является стадия доставки вещества к границе раздела фаз. Доставка вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии.

*Конвекция* — это перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме раствора и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создать перемещением или твердого тела в растворе, или раствора вблизи твердого тела (вращение твердого тела, перемешивание раствора).

*Диффузия* — это перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Различают диффузию:

— линейную (в одном направлении) и пространственную (во всех направлениях)

— стационарную (при этом виде диффузии концентрация вещества в любой точке пространства не меняется со временем) и нестационарную.

### 5.7.1. Кинетика процессов, контролируемых диффузией

Пусть лимитирующей стадией некоторой гетерогенной реакции будет стационарная конвективная диффузия. Обычно такого типа процессы наблюдаются в перемешиваемых растворах. По законам гидродинамики поток жидкости вблизи поверхности твердого тела тормозится. Непосредственно у поверхности существует слой жидкости молекулярных размеров, который прочно удерживается на ней. И несмотря на перемешивание жидкости, этот слой не перемещается относительно поверхности. По теории стационарной конвективной диффузии, разработанной Нернстом, считается что этот неподвижный слой имеет толщину в несколько тысяч молекулярных размеров. Его называют *эффективным диффузионным слоем*. Толщина слоя обозначается  $\delta$ , это эмпирический коэффициент. Доставка вещества к поверхности твердого тела через этот слой осуществляется только за счет диффузии. Внутри этого слоя конвекции нет.

Условие стационарности при линейной диффузии говорит о постоянстве скорости изменения концентрации, что может быть выражено следующим соотношением:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_v - c_s}{\delta},$$

где  $-\frac{dc}{dx}$  — градиент концентрации вещества на отрезке пути  $dx$ ;  $\delta$  — толщина

диффузионного слоя;  $c_v$ ,  $c_s$  — концентрации вещества в объеме раствора и на границе этого слоя, например на границе поверхности ( $c_v > c_s$ ).

Скорость диффузии газа или растворенного вещества измеряется числом молей вещества, прошедшего через площадь  $S$  в единицу времени.

Согласно первому закону Фика, скорость диффузии равна:

$$w_{\text{диф}} = \frac{dn}{Sd\tau} = -D \frac{dc}{dx},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии. Знак «-» указывает на то, что концентрация в направлении диффузии уменьшается.

Привлекая в последнее уравнение условие стационарности, получим выражение для скорости диффузии:

$$w_{\text{диф}} = \frac{D}{\delta} (c_v - c_s).$$

Скорость диффузии прямо пропорциональна разности концентраций в объеме раствора и на поверхности и обратно пропорциональная толщине диффузионного слоя.

Если скорость диффузии гораздо меньше, чем скорость непосредственно самой реакции на поверхности раздела фаз, то говорят, что процесс проходит в диффузионной области или с диффузионным контролем. Если более медленной является скорость самой реакции, то говорят, что процесс имеет кинетический контроль или проходит в кинетической области.

В некоторых гетерогенных реакциях скорости диффузии и химического превращения соизмеримы. Рассмотрим такую реакцию первого порядка.

Основной постулат химической кинетики для гетерогенной реакции первого порядка имеет вид:

$$w_s = \frac{dn}{Sd\tau} = kc_s.$$

где  $w_s$  — скорость реакции на поверхности раздела фаз;  $c_s$  — концентрация реагента в поверхностном слое или *текущая поверхностная концентрация*.

При протекании химического процесса происходит уменьшение исходных веществ и образование продуктов реакции на поверхности раздела фаз. Пополнение первых и удаление вторых происходит за счет переноса веществ

из объема газовой фазы к (или от) поверхности раздела. Механизм этого переноса обусловлен разностью концентраций, т. е. это диффузия.

В стационарном состоянии  $w_s = w_{\text{диф}}$ , поэтому получим

$$\frac{D}{\delta}(c_v - c_s) = kc_s.$$

Из этого равенства выразим текущую поверхностную концентрацию реагента:

$$c_s = \frac{c_v}{1 + \frac{k\delta}{D}}.$$

Привлечем полученное выражение в общее выражение скорости гетерогенной реакции в случае соизмеримых скоростей поверхностной реакции и скорости диффузии  $w_s$  и  $w_{\text{диф}}$ :

$$w_s = k \frac{c_v}{1 + \frac{k\delta}{D}}.$$

Из полученного уравнения можно вывести характеристики двух предельных случаев:

1. Если скорость диффузии меньше скорости поверхностной реакции (а это обычно бывает при очень малой величине  $D$ ), то величина  $(k\delta)/D$  получается довольно большой и в сумме, стоящей в знаменателе, можно пренебречь единицей. Тогда скорость гетерогенного процесса определяется по уравнению

$$w = D \frac{c_v}{\delta} = k_{\text{диф}} c_v,$$

здесь  $k_{\text{диф}}$  можно назвать константой скорости диффузии.

2. Если диффузия протекает со скоростью, большей, чем скорость поверхностной реакции, то коэффициент диффузии велик и соблюдается неравенство  $(k\delta)/D \ll 1$ . Значит, в знаменателе кинетического уравнения пренебрегаем  $(k\delta)/D$  по сравнению с единицей, и скорость всего гетерогенного процесса определится скоростью поверхностной реакции  $w = kc_v$ . Первую предельную область, в которой главный вклад в общую скорость оказывает скорость диффузии, называют диффузионной (точнее, внешнедиффузионной), вторую — кинетической. Эти области хорошо прослеживаются на рис. 5.8.

Повышение температуры слабо влияет на скорость диффузии, так как коэффициент диффузии  $D \sim \sqrt{T}$ . Скорость поверхностной реакции зависит



от температуры по уравнению Аррениуса, т. е. более существенно.

Обычно энергия активации для реакций с диффузионными ограничениями составляет от 5 до 20 кДж/моль, а для реакций с кинетическими ограничениями — от 50 до 200 кДж/моль.

Из анализа рис. 5.8 видно, что при увеличении температуры, когда скорость поверхностной реакции становится высокой, скорость суммарного процесса определяют процессы переноса, т. е. диффузии.

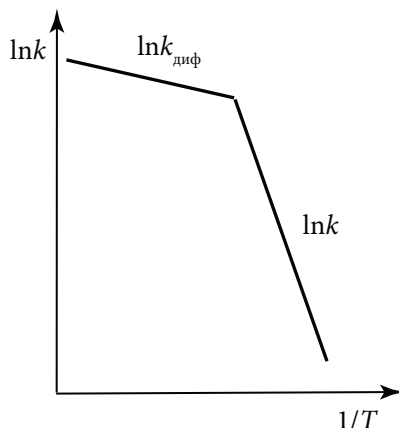
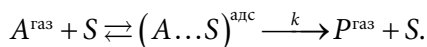


Рис. 5.8. Диффузионная и кинетическая области гетерогенного процесса

### 5.7.2. Кинетика процессов, контролируемых адсорбцией

Часто гетерогенная реакция кроме процессов переноса (диффузии) включает в себя еще и адсорбцию в качестве одной из стадий механизма. Рассмотрим случаи, когда именно адсорбция определяет скорость всего сложного процесса гетерогенной реакции, т. е. лимитирует процесс.

Пусть это будет мономолекулярная газовая реакция, протекающая на границе раздела фаз. Условно ее можно представить в виде схемы:



Первая обратимая стадия характеризуется адсорбционным равновесием, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции. На второй стадии необратимо из адсорбированного вещества  $A$  образуется продукт  $P$  и освобождается поверхность. Рассмотрим случай, когда продукт реакции  $P$  не адсорбируется на поверхности, а сразу же уходит в газовую фазу.

Скорость реакции с лимитирующей стадией адсорбции будет пропорциональна концентрации адсорбированного вещества на поверхности  $c_s^{\text{адс}}$ , а не просто концентрации вещества в поверхностном слое  $c_s$ . А эта концентрация (поверхностная концентрация адсорбированного вещества  $A$ ) будет пропорциональна доле занятой поверхности ( $\theta$ ):  $c_s^{\text{адс}} \sim \theta$ .

Основной постулат химической кинетики тут звучит не как закон действующих масс, а как закон действующих поверхностей.

Для реакции первого порядка закон действующих поверхностей можно представить как

$$w = \frac{dn}{Sd\tau} = k c_A^{\text{адс}} = k_s \theta_A,$$

где  $k_s$  — коэффициент пропорциональности (константа скорости реакции со стадией адсорбции), численно равный скорости реакции, контролируемой адсорбцией, при степени заполнения поверхности реагентом, равной единице;  $w_s$  — скорость поверхностной реакции со стадией адсорбции;  $\theta$  — доля поверхности, занятой адсорбирующимся веществом.

Если адсорбция происходит из газовой фазы, то установлено, что скорость процесса адсорбции вещества связана с парциальным давлением вещества в газовой фазе ( $p_A$ ) следующим уравнением:

$$w_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_A (1 - \theta_A),$$

где  $(1 - \theta_A)$  — доля свободной поверхности.

Скорость обратного адсорбции процесса — десорбции равна:

$$w_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta_A.$$

При адсорбционном равновесии наблюдается равенство скоростей адсорбции и десорбции, т. е.

$$k_{\text{адс}} p_A (1 - \theta_A) = k_{\text{дес}} \theta_A.$$

При адсорбции вещества из раствора вместо парциального давления используют объемную концентрацию вещества. Продолжим рассмотрение процесса адсорбции из газовой фазы.

Выразим из соотношения, характеризующего адсорбционное равновесие, величину доли занятой поверхности:

$$\theta_A = \frac{k_{\text{адс}} p_A}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} p_A}.$$

Принято отношение констант скоростей скорости адсорбции и десорбции называть не только константой равновесия процесса адсорбции, но и адсорбционным коэффициентом соответствующего вещества и обозначать  $b_k$ . Так, для рассматриваемого адсорбционного равновесия вещества  $A$  имеем

$$\frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}} = b_A = K_{\text{адс}} = \exp\left(-\frac{\Delta g_{\text{адс}}^0}{RT}\right).$$

Теперь долю занятой поверхности можно выразить следующим образом:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}.$$

И уравнение скорости гетерогенной реакции с лимитирующей стадией адсорбции будет иметь вид:

$$w_s = k_s \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}.$$

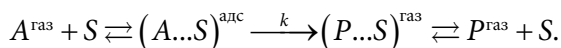
Проанализируем это уравнение.

Если парциальное давление реагента — вещества  $A$  невелико и  $1 \gg b_A p_A$ , то уравнение преобразуется к виду  $w_s = k_s b_A p_A$ , т.е. является кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Если  $1 \ll b_A p_A$ , то  $w_s = k_s$ , получаем нулевой порядок реакции. В области промежуточных значений давлений, когда  $1 \approx b_A p_A$ , будет уравнение, которое является кинетическим уравнением дробного порядка.

На рис. 5.9 приведена зависимость скорости поверхностной реакции  $w_s$  от давления реагента  $A$ .

А если продукт реакции  $P$  тоже адсорбируется на поверхности, а не уходит сразу в объем газового раствора, то схему процесса нужно представить так:



Если и реагент и продукт адсорбируются на одних и тех же адсорбционных центрах, то доля занятой поверхности будет равна:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_P p_P},$$

где  $b_P$  — адсорбционный коэффициент продукта реакции.

Тогда кинетическое уравнение можно записать как

$$w = \frac{dn}{S d\tau} = k c_A^{\text{адс}} = k_s \theta_A = \frac{k_s b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_P p_P}.$$

Если адсорбируется и реагент  $A$  и продукт  $P$ , причем адсорбция происходит на разных активных центрах, то для вещества  $A$ , концентрация которого фигурирует в кинетическом уравнении, доля занятой поверхности останется такой же, как и была в случае отсутствия адсорбции продукта:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A},$$

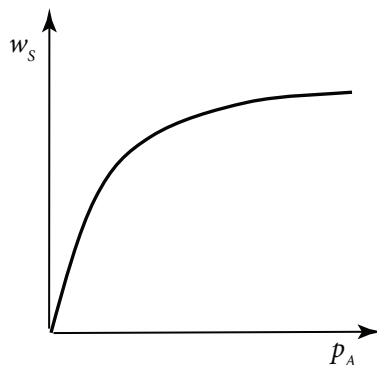
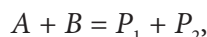


Рис. 5.9. Зависимость скорости гетерогенной реакции от парциального давления вещества  $A$

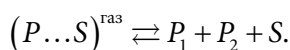
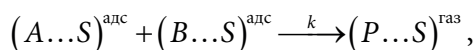
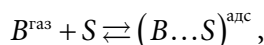
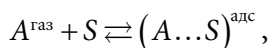
а само кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$w = k_s \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}.$$

В случае протекания бимолекулярной гетерогенной реакции с лимитирующей адсорбционной стадией разных вариантов адсорбции становится еще больше. Саму реакцию можно описать стехиометрическим уравнением



а для учета адсорбции можно использовать механизм Лэнгмюра — Хиншельвуда:



Скорость этой гетерогенной реакции согласно закону действующих поверхностей равна:

$$w = k_s \theta_A \theta_B.$$

Если при слабой адсорбции продукта оба вещества адсорбируются на одних и тех же активных центрах, то доли поверхности, занятой веществом  $A$  и веществом  $B$ , будут равны:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B},$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}.$$

Подстановка этих соотношений в кинетический закон позволяет получить выражение закона действующих поверхностей:

$$w = k_s \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}.$$

Если и  $A$  и  $B$  адсорбируются слабо, а парциальные давления газов невелики, т.е.  $b_A p_A \ll 1$  и  $b_B p_B \ll 1$ , то в знаменателе этими вкладами по сравнению с единицей можно пренебречь, и тогда кинетическое уравнение имеет вид:

$$w = k_s b_A p_A b_B p_B.$$

Получается уравнение первого порядка по каждому реагенту и второго порядка — по всей реакции.

Если один газ адсорбируется сильнее другого, например,  $A$  адсорбируется сильнее, чем  $B$ , тогда (раз  $b_A p_A \gg 1 + b_B p_B$ ) в знаменателе кинетического уравнения останется только  $(b_A p_A)^2$ , а, значит, уравнение преобразуется к виду

$$w = k_s \frac{b_B p_B}{b_A p_A}.$$

В этом концентрационном диапазоне реакция имеет первый порядок по  $B$  и минус первый — по  $A$ . Зависимость скорости реакции от давления вещества  $A$  будет проходить через максимум (рис. 5.10).

Координаты максимума при постоянном парциальном давлении вещества  $B$  будут следующими:

$$p_{A,\max} = \frac{1 + b_B p_B}{b_A}.$$

Возможен и такой случай, когда вещества  $A$  и  $B$  адсорбируются независимо друг от друга. Тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$w = k_s \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A)} \frac{b_B p_B}{(1 + b_B p_B)}.$$

А на кривой зависимости скорости реакции от концентрации вещества  $A$  может наблюдаться установление предельной скорости реакции (рис. 5.11). Это возможно, если кон-

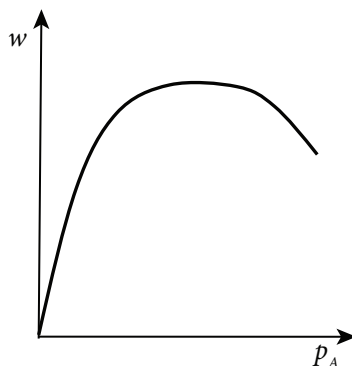


Рис. 5.10. Зависимость скорости бимолекулярной реакции от парциального давления вещества  $A$

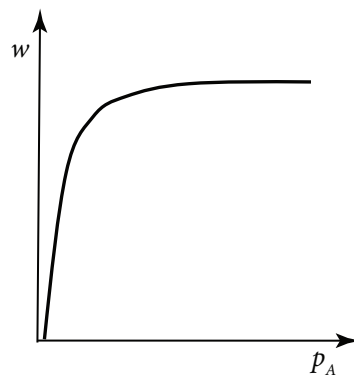


Рис. 5.11. Зависимость скорости гетерогенной реакции от парциального давления вещества  $A$  в случае полного заполнения поверхности

центрационные пределы таковы, что выполняются условия  $b_A p_A \gg 1$  и  $b_B p_B \gg 1$ . Тогда на кривой зависимости скорости от концентрации вещества  $A$  наблюдается участок постоянной скорости, а кинетическое уравнение переходит в уравнение нулевого порядка  $w = k_s$ . Считается, что реакция протекает при полном заполнении поверхности.

Бывают также такие реакции, когда вещество  $A$  адсорбируется, а вещество  $B$  не адсорбируется. Если при этом продукт тоже не адсорбируется, то кинетическое уравнение будет таким:

$$w = k_s \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A)} p_B.$$

И тут тоже возможны различные варианты кинетических уравнений в зависимости от концентрационных диапазонов. Если концентрация вещества  $A$  большая, т. е.  $b_A p_A \gg 1$ , то получаем кинетическое уравнение нулевого порядка по  $A$  и первого — по  $B$ :

$$w = k_s p_B.$$

Если, наоборот, концентрация  $A$  невелика,  $b_A p_A \ll 1$ , то кинетическое уравнение процесса будет иметь общий второй порядок:

$$w = k_s b_A p_A p_B.$$

## 5.8. Цепные реакции

### 5.8.1. Кинетические закономерности цепных реакций

*Цепными* называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте этого процесса. Примерами цепных радикальных реакций являются: окисление органических веществ молекулярным кислородом, взаимодействие водорода и углеводородов с хлором и бромом, термическое разложение озона и кислородных соединений хлора, крекинг нефтепродуктов, полимеризация и поликонденсация, а также ядерные реакции разложения урана или плутония в атомном реакторе.

*Активными частицами* являются: атомы, обладающие неспаренными электронами, свободные радикалы, несольватированные ионы, возбужденные молекулы, т. е. частицы с нескомпенсированной валентностью. Образование активных частиц связано с затратой энергии на разрыв химических связей.

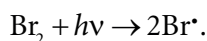
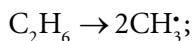
Любая цепная реакция состоит как минимум из трех стадий:

- зарождение цепи;
- продолжение или разветвления цепи;
- обрыв цепи.

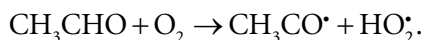
В *стадии зарождения цепи* (или стадии инициирования) образуются активные частицы — *носители цепи*.

Носители цепи могут образовываться:

- мономолекулярно в результате термического или фотохимического распада исходных молекул на радикалы:



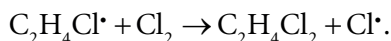
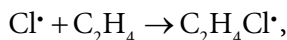
- бимолекулярно при взаимодействии реагентов:



Могут оказывать влияние гетерогенные условия протекания реакции (т. е. инициирование за счет участия стенок сосуда), инициирование извне: действие света или ионизирующего излучения, добавление специальных веществ — инициаторов образования свободных радикалов.

*Стадия продолжения цепи* включает две или более элементарные стадии. В них расходуется и образуется одно и то же количество активных частиц.

При галогенировании олефинов две элементарные стадии составляют звено цепи:

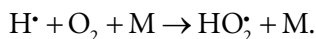


Если количество образующихся активных частиц не превосходит числа исходных, то это *неразветвленная цепная реакция (НЦР)*. Если количество активных частиц больше исходных — это *разветвленная цепная реакция (РЦР)*.

*Стадия обрыва цепи* представляет собой любые элементарные процессы, приводящие к превращению носителя цепи в стабильную частицу. Например, рекомбинация свободных радикалов:



или взаимодействие радикала с другими молекулами, приводящее к образованию малоэффективного (или совсем неактивного) продукта:



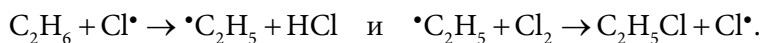
Обрыв цепи может проходить не только в объеме сосуда, но и на его стенках. Кстати, стенка, на которой идет обрыв цепи, отображается в стехиометрическом уравнении буквой  $M$ .

Когда обрыв цепи идет в объеме, то скорость обрыва пропорциональна квадрату концентрации активных частиц. Такой обрыв принято называть квадратичным. При обрыве на стенках лимитирующей стадией часто является диффузия активных частиц к поверхности, массовый поток при этом пропорционален концентрации, и такой обрыв называется линейным. При линейном обрыве большую роль играет способность поверхности захватывать активные частицы, поэтому скорость обрыва зависит от материала стенки и ее состояния.

Если радикал атакует молекулу продукта, замедляя цепной процесс, — это *ингибирование*. Следует отметить, что не всякая химическая реакция, протекающая с образованием активных промежуточных частиц, является цепной. Цепной характер предполагает обязательное наличие элементарных стадий, составляющих реакции либо продолжения, либо разветвления цепи.

*Неразветвленная цепная реакция* включает в себя стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи. Для характеристики неразветвленных цепных реакций используют понятия *звено* и *длина цепи*.

*Звено цепи* — это совокупность последовательных элементарных реакций продолжения цепи, которая приводит к регенерации активного центра, уже участвовавшего в реакции. Например, для реакции  $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$  звено цепи состоит из двух элементарных реакций:



*Средняя длина цепи* — это число полных звеньев, приходящихся в среднем на каждый активный центр, образовавшийся при реакции зарождения цепи, или иначе — это количество молекул данного исходного вещества, которые вступают в реакцию в результате одного первичного элементарного акта зарождения цепи.

*Скорость НЦР* зависит от длины цепи, которая может быть очень велика. Скорость зарождения цепи обозначается  $w_0$ , скорость процесса продолжения цепи —  $w'$ , скорость обрыва цепи —  $w''$ . Кроме формулы, связывающей среднюю длину цепи с вероятностью обрыва цепи, известна и следующая зависимость: длина цепи  $L$  определяется соотношением скорости процесса продолжения цепи и скорости обрыва цепи:

$$L = \frac{w'}{w''}.$$



Длина цепи зависит от природы цепной реакции и условий ее протекания: концентрации и частоты реагентов, интенсивности света, температуры, материала реакционного сосуда, его размера и т. п.

Необходимым условием стационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции является равенство скоростей зарождения и обрыва цепей  $w_0 = w''$ . Известно соотношение, связывающее все три скорости, характеризующие неразветвленную химическую реакцию:

$$w_{\text{нцр}} = w_0 L = w_0 \frac{w'}{w''}.$$

Скорость НЦР зависит от скорости всех трех стадий, так как длина цепи связана с условиями продолжения цепи и обрыва цепи.

К кинетическим особенностям неразветвленной цепной реакции относятся: рост скорости под воздействием на реакционную смесь физических агентов (света и т. п.) и небольших количеств инициаторов; зависимость скорости от размеров сосуда, материала стенок и их состояния; быстрое уменьшение скорости при добавлении в реакционную смесь небольших количеств ингибиторов. Последнее обстоятельство является характерным признаком цепного механизма реакции. Если цепная реакция начинается в момент времени  $\tau = 0$ , то скорость ее не сразу достигнет некоторой постоянной величины  $w = w_0 L$ , поскольку для развития цепи необходимо время. В кинетике цепных реакций встречается понятие *ингибирование реакции* — это стадия, в которой радикал атакует молекулу продукта, замедляя тем самым цепной процесс.

Дифференциальное кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации активных центров в ходе неразветвленной цепной реакции имеет вид:

$$\frac{dc^*}{d\tau} = w_0 - gc^*,$$

где  $w_0$  — скорость зарождения цепи;  $g$  — удельная скорость реакции обрыва цепи;  $c^*$  — концентрация активных частиц.

Полагая, что  $w_0$  и  $g$  постоянны, можно проинтегрировать дифференциальное уравнение в пределах от 0 при  $\tau = 0$  до  $c^*$  при  $\tau$  и найти концентрацию активных частиц:

$$c^* = \frac{w_0}{g} (1 - e^{-g\tau}).$$

Зависимость скорости реакции от времени:

$$w_{\text{нцр}} = c^* h = \frac{w_0 h}{g} (1 - e^{-g\tau}),$$

где  $h$  — удельная скорость реакции продолжения цепи, ведущей к образованию продукта. При времени  $\tau \rightarrow \infty$  множитель  $e^{-g\tau} \rightarrow 0$ , следовательно, неразветвленная цепная реакция выходит на стационарный режим:

$$w_{\text{нцр}} = \frac{w_0 h}{g} = w_0 L.$$

Цепная реакция, включающая в себя стадии зарождения, продолжения, *разветвления* и обрыва цепи, называется разветвленной. Примерами таких процессов являются реакции окисления кислородом фосфора, фосфина, водорода, монооксида углерода и др. Теория разветвленных цепных реакций разработана Н. Н. Семеновым и его школой, определенный вклад в ее развитие внес С. Н. Хиншельвуд. Семенов показал, что при общем описании закономерностей развития разветвленных цепных реакций система кинетических уравнений для активных центров может быть сведена к уравнению для активных центров одного вида.

Дифференциальное уравнение для скорости изменения концентрации активных центров:

$$\frac{dc^*}{d\tau} = w_0 - gc^* + fc^* = w_0 + (f - g)c^*,$$

где  $w_0$  — скорость зарождения цепи;  $c^*$  — концентрация активных центров;  $gc^*$  — скорость гибели активных центров;  $fc^*$  — скорость образования активных центров в результате реакций разветвления;  $f$  — фактор разветвления цепи;  $g$  — фактор гибели цепи.

Проинтегрируем уравнение в пределах от 0 до  $\tau$  и от 0 до  $c^*$ :

$$\ln \frac{w_0 + (f - g)c^*}{w_0} = (f - g)\tau.$$

Число активных центров:

$$c^* = \frac{w_0}{(f - g)} [e^{(f - g)\tau} - 1].$$

Скорость реакции — прирост активных центров в единицу времени:

$$w_{\text{рцр}} = c^* h = \frac{w_0 h}{(f - g)} [e^{(f - g)\tau} - 1].$$

Полученное уравнение можно рассматривать как модельное уравнение любой цепной реакции.

Проведем анализ модельного уравнения цепных реакций для определения предельных значений числа активных частиц и скоростей реакций.

Для неразветвленных реакций  $f = 0$ :

$$c^* = \frac{w_0}{(-g)} [e^{(-g)\tau} - 1].$$

При  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $e^{-g\tau} \rightarrow 0$ ,  $c^* \cong \frac{w_0}{g}$ ;  $w_{\text{рцр}} = c^*h = \frac{w_0h}{(f-g)}$ .

При времени, стремящемся к бесконечности, скорость цепной неразветвленной реакции достигает некоторого стационарного значения.

Для разветвленных реакций:

1. Если  $f < g$  при  $\tau \rightarrow \infty$ , то

$$\{ \exp[\varphi\tau] - 1 \} \rightarrow -1, \quad c^* = \frac{w_0}{g-f}; \quad w_{\text{рцр}} = c^*h = \frac{w_0h}{(g-f)}.$$

Также устанавливается стационарный режим, характерный для неразветвленной цепной реакции, но количество активных частиц больше, чем в случае неразветвленных процессов, так как  $g - f < g$ .

2. Если  $g \approx f$ . В уравнении возникает неопределенность, раскрывая которую по правилу Лопиталя, получим  $c^* = w_0\tau$ .

$$w_{\text{рцр}} = c^*h = w_0h\tau.$$

Реакция перестает быть стационарной, и скорость цепной реакции линейно растет во времени, причем реакция протекает без воспламенения и с довольно малой скоростью.

3. Если  $f > g$ , то

$$c^* = \frac{w_0}{(f-g)} e^{(f-g)\tau}; \quad w_{\text{рцр}} = c^*h = \frac{w_0h}{(f-g)} e^{(f-g)\tau}.$$

При  $\tau \rightarrow \infty$  число активных центров  $c^* \rightarrow \infty$ . Иными словами, число активных центров возрастает по экспоненциальному закону, сама цепная реакция самоускоряется, ее скорость возрастает беспредельно, и если параметр  $f - g$  достаточно велик, реакция завершается воспламенением или взрывом. Деление ядер — пример такой реакции. Это проиллюстрировано на рис. 5.12.

Кинетические уравнения реакций с разветвленной цепью характеризуются увеличением числа активных частиц, которое может привести к взрыву при от-

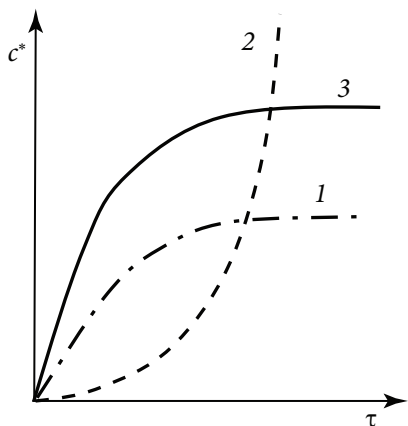


Рис. 5.12. Зависимость числа активных частиц от времени в разных типах цепных реакций: кривая 1 соответствует НЦР, кривые 2 и 3 соответствуют РЦР

сутствии стадии обрыва цепи — кривая 2 либо к установлению некоторой постоянной максимальной концентрации активных частиц (при стадии обрыва) — кривая 3. Поэтому в зависимости от соотношения между процессами продолжения и обрыва цепи скорость РЦР и кинетические закономерности бывают разные. Это модельные уравнения любой разветвленной цепной реакции, а равенство  $f - g = 0$  является *критическим условием* перехода от стационарного к нестационарному взрывному режиму протекания цепного процесса.

### 5.8.2. Предельные явления в цепных реакциях

К разветвленным цепным реакциям относится окисление фосфора, а также реакция окисления молекулярного водорода. В 1920-х гг. эти два процесса были детально изучены Н. Н. Семеновым и С. Хиншельвудом, которые в 1956 г. за открытие разветвленных цепных реакций и разработку их теории были удостоены Нобелевской премии по химии.

Ученые обнаружили совершенно неожиданные предельные явления. Были зафиксированы два предела воспламенения реакционной смеси. Ниже и выше определенных предельных значений давления реакция протекала спокойно в квазистационарном режиме, но в промежутке между этими пределами смесь взрывалась.

Этот промежуток взрывного режима с ростом температуры расширялся (рис. 5.13). Из-за такой формы графическую зависимость пределов воспламенения от температуры стали называть *полуостровом воспламенения*.

Конечно, существует строгое математическое обоснование существования пределов воспламенения. Но можно также наглядно, пусть и качественно, а не количественно, рассмотреть факторы, которые определяют возникновение таких пределов.

Это связано с соотношением вероятностей двух конкурирующих процессов — разветвления и обрыва цепи. Когда молекул в газе мало, т. е. при низких давлениях, длина свободного пробега молекул в газовой фазе велика. Активные частицы без труда достигают стенок и рекомбинируются. Раз вероятность обрыва в этом диапазоне давлений больше, чем вероятность разветвления, реакция

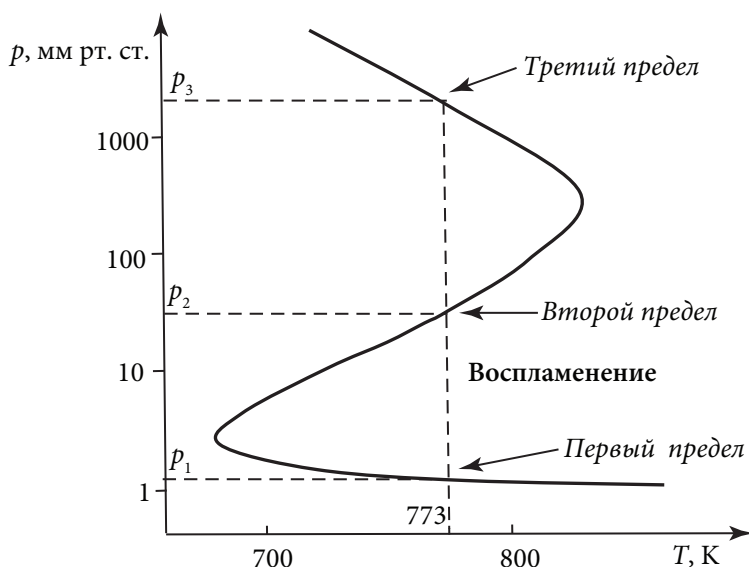
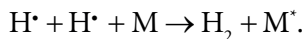


Рис. 5.13. Пределы воспламенения для стехиометрической смеси  $H_2$  и  $O_2$  в сосуде диаметром 7,4 см, покрытом KCl:  $p_1, p_2, p_3$  — соответственно первый, второй и третий пределы воспламенения

развивается как квазистационарная. Если давление возрастает, скорости обоих процессов увеличиваются. Однако вероятность обрыва пропорциональна давлению, а вероятность разветвления пропорциональна квадрату давления. Поэтому при некотором значении давления (нижний предел) реакция переходит во взрывной режим. Когда давление в системе имеет такое значение, при котором оно попадает внутрь полуострова воспламенения, обрыв цепной реакции на стенках уже не важен, но при росте давления увеличивается вероятность обрыва цепи в объеме. А вероятность этой стадии цепной реакции пропорциональна кубу давления. Это связано с тем, что рекомбинация таких радикалов, как  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $O^\bullet$ , может происходить только с участием третьей частицы  $M$ . Эта частица отводит избыток энергии, выделяющейся при рекомбинации.

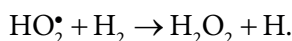


Так образуется верхний предел, т. е. предел, при котором реакция перестает быть взрывной. Иногда обнаруживается и третий предел воспламенения: он имеет тепловую природу и связан с недостаточно эффективным отводом тепла через стенки сосуда, что приводит к его неконтролируемому саморазогреву и тепловому взрыву.

Уже в середине 1990-х гг. было обнаружено, что при сверхвысоких давлениях (около 8 ГПа) смесь водорода и кислорода снова становится взрывоопас-

ной из-за образования стехиометрических молекулярных кластеров состава  $(\text{O}_2)_3(\text{H}_2)_4$ .

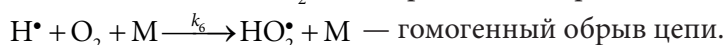
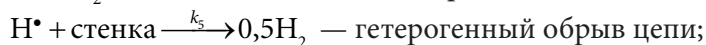
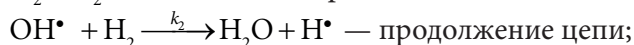
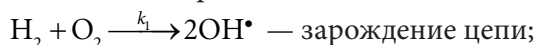
Воспламенение гремучей смеси происходит только при условиях — давлении и температуре, соответствующих точкам внутри полуострова воспламенения. Из рис. 5.13 видно, что при температуре 773 К кроме нижнего (первого,  $p_1 = 1,5$  мм рт. ст.) и верхнего (второго,  $p_2$ ) пределов цепного воспламенения при давлении, равном 3000 мм рт. ст., наблюдается и третий предел ( $p_3$ ) воспламенения. Этот предел, по-видимому, имеет тепловую природу, хотя при высоких давлениях не исключается и цепное разветвление в результате увеличения вклада реакции



Мы рассмотрели качественную теорию, объясняющую наличие пределов воспламенения. Но можно получить теоретически условия первого (нижнего) и второго (верхнего) пределов воспламенения гремучей смеси через концентрацию и константы скоростей стадий по следующей упрощенной схеме процесса, а также найти давления нижнего и верхнего пределов воспламенения.

Частицы  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$  — активны, частица  $\text{HO}_2^\bullet$  — неактивна. Концентрация  $\text{H}^\bullet$  значительно больше концентрации остальных активных частиц.

Схема цепной реакции имеет вид:



Общий вид основного уравнения разветвленной цепной реакции:

$$\frac{dc^*}{d\tau} = w_0 + (f - g)c^*.$$

Предел воспламенения — это переход от стационарного режима к взрывному. Критическое условие перехода:  $f - g = 0$ . Активными частицами являются частицы  $c_{\text{H}^\bullet} \approx c^*$ .

Чтобы найти давление для первого предела воспламенения (гетерогенный обрыв), нужно применить принцип частично-стационарных концентраций Н. Н. Семенова к радикалам  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$ :

$$\frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{d\tau} \neq 0; \quad \frac{dc_{\text{OH}^\bullet}}{d\tau} = 0; \quad \frac{dc_{\text{O}^\bullet}}{d\tau} = 0.$$

Учитывая принцип независимости протекания реакций, запишем, чему равна скорость накопления в системе активной частицы  $c_{H^\bullet}$  :

$$\frac{dc_{H^\bullet}}{d\tau} = k_2 c_{OH^\bullet} c_{H_2} - k_3 c_{H^\bullet} c_{O_2} + k_4 c_{O^\bullet} c_{H_2} - k_5 c_{H^\bullet}.$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к другим активным частицам:

$$\frac{dc_{OH^\bullet}}{d\tau} = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} - k_2 c_{OH^\bullet} c_{H_2} + k_3 c_{H^\bullet} c_{O_2} + k_4 c_{O^\bullet} c_{H_2} = 0,$$

$$\frac{dc_{O^\bullet}}{d\tau} = k_3 c_{H^\bullet} c_{O_2} - k_4 c_{O^\bullet} c_{H_2} = 0.$$

Преобразуем уравнение скорости накопления  $c_{H^\bullet}$  :

$$\frac{dc_{H^\bullet}}{d\tau} = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} + 2k_3 c_{H^\bullet} c_{O_2} - k_5 c_{H^\bullet} = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} + (2k_3 c_{O_2} - k_5) c_{H^\bullet}.$$

Для дальнейшего преобразования введем обозначения:

$k_1 c_{H_2} c_{O_2} = w_0$  — скорость зарождения цепи;

$2k_3 c_{O_2} = f$  — фактор разветвления;

$k_5 = g$  — фактор гибели цепи.

При критическом условии, когда возможно воспламенение:

$$f - g = 2k_3 c_{O_2} - k_5 = 0.$$

Концентрация кислорода может быть выражена через давление:

$$c_{O_2} = \frac{k_5}{2k_3} = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{p_{\text{H}} N_{O_2}}{RT},$$

где  $p_{O_2}$  — парциальное давление кислорода;  $p_{\text{H}}$  — общее давление в реакционной смеси (нижний предел);  $N_{O_2}$  — мольная доля кислорода.

Константа скорости пятой стадии процесса, на которой активная частица, реагируя со стенкой сосуда, теряет свою активность, связана с коэффициентом диффузии  $D$ , диаметром сосуда  $d$  и давлением следующим соотношением:

$$k_5 = \frac{D}{d^2 p_{\text{H}}}.$$

А константу скорости стадии разветвления можно выразить через уравнение Аррениуса:

$$k_3 = k_{0,3} e^{-\frac{E_3}{RT}},$$

где  $k_{0,3}$  и  $E_3$  — параметры уравнения Аррениуса: предэкспоненциальный множитель и энергия активации данной стадии.

После подстановки выражений для констант скоростей стадий в условие воспламенения, можно выразить давление нижнего предела воспламенения и установить, от каких факторов этот предел зависит:

$$p_H = \left( \frac{DRT}{2N_{O_2} k_{0,3}} \right)^{1/2} \frac{e^{-\frac{E_3}{2RT}}}{d} = C_1 \frac{e^{-\frac{E_3}{2RT}}}{d}.$$

В полученном уравнении первый сомножитель мало зависит от температуры по сравнению с экспонентой, поэтому его можно включить в постоянный коэффициент пропорциональности  $C_1$ . После этого четко прослеживается связь между температурой нижнего предела воспламенения и геометрией сосуда: чем выше температура и диаметр сосуда, тем ниже давление нижнего предела воспламенения.

Чтобы найти давление верхнего предела воспламенения (гомогенный обрыв), опять применим принцип частично-стационарных концентраций. Уравнение скорости накопления активных частиц  $c_{H\cdot}$  имеет вид:

$$\frac{dc_{H\cdot}}{d\tau} = k_2 c_{OH\cdot} c_{H_2} - k_3 c_{H\cdot} c_{O_2} + k_4 c_{O\cdot} c_{H_2} - k_6 c_{H\cdot} c_{O_2} c_M.$$

Другие активные частицы расходуются также быстро, как и образуются, т. е.

$$\frac{dc_{OH\cdot}}{d\tau} = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} - k_2 c_{OH\cdot} c_{H_2} + k_3 c_{H\cdot} c_{O_2} + k_4 c_{O\cdot} c_{H_2} = 0,$$

$$\frac{dc_{O\cdot}}{d\tau} = k_3 c_{H\cdot} c_{O_2} - k_4 c_{O\cdot} c_{H_2} = 0.$$

В результате преобразований получим

$$\frac{dc_{H\cdot}}{d\tau} = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} + 2k_3 c_{H\cdot} c_{O_2} - k_6 c_{H\cdot} c_{O_2} c_M = 2k_1 c_{H_2} c_{O_2} + (2k_3 c_{O_2} - k_6 c_{O_2} c_M) c_{H\cdot}.$$



Обозначим:

$2k_1c_{\text{H}_2}c_{\text{O}_2} = w_0$  — скорость зарождения цепи;

$2k_3c_{\text{O}_2} = f$  — фактор разветвления;

$k_6c_{\text{O}_2}c_{\text{M}} = g$  — фактор гибели цепи.

Условие воспламенения в этом случае будет иметь вид:

$$f - g = 2k_3c_{\text{O}_2} - k_6c_{\text{O}_2}c_{\text{M}} = 0.$$

Концентрация молекул М будет связана с давлением на верхнем пределе воспламенения:

$$c_{\text{M}} = \frac{2k_3}{k_6} = \frac{p_{\text{в}}}{RT}.$$

Константы скоростей 3-й и 6-й стадий можно выразить по уравнению Аррениуса:

$$k_3 = k_{0,3}e^{-\frac{E_3}{RT}}; \quad k_6 = k_{0,6}e^{-\frac{E_6}{RT}}.$$

Подстановка концентрации частиц М в условие воспламенения приводит к условию верхнего предела воспламенения:

$$p_{\text{в}} = \frac{2RTk_{0,3}e^{-\frac{E_3}{RT}}}{k_{0,6}e^{-\frac{E_6}{RT}}} = C_2e^{-\frac{E_3-E_6}{RT}}.$$

В этом выражении в коэффициент пропорциональности  $C_2$  объединены все величины, не зависящие от температуры. Получается, что с увеличением температуры растет и давление верхнего предела воспламенения водорода.

## 5.9. Фотохимические реакции

Известно, что для осуществления химической реакции необходима энергия, большая или равная энергии активации. Активные частицы находятся в термическом равновесии с остальными молекулами.

Известны реакции, в которых активация молекул реагирующих веществ носит нетермический характер. В таких реакциях энергия, нужная для активации молекул, поступает в систему из окружающей среды. Это может случиться

за счет поглощения кванта электромагнитного излучения, при воздействии плазмы или электрического разряда.

Реакции, в которых активация достигается путем поглощения квантов электромагнитного излучения, называются фотохимическими.

Если источником активации является плазма электрического разряда, то это плазмохимические реакции.

Когда активация молекул возникает после воздействия быстрых элементарных частиц или  $\gamma$ -излучения, реакции называются радиационно-химическими.

Несмотря на то, что источники активации молекул в реакциях с нетермической активацией отличаются друг от друга, сами реакции имеют несколько общих черт. Во всех этих реакциях первая стадия связана с возникновением активных частиц и увеличением их доли под воздействием внешних факторов. Вторая стадия — это взаимодействие активных частиц с другими частицами.

Обычно при нетермической активации возникает гораздо больше активных частиц, чем при их термическом образовании. В результате концентрации продуктов образуется гораздо больше равновесных концентраций для термически активируемых реакций. Получается, что выход продуктов реакции будет превышать тот, который следовал бы из термодинамических расчетов, т. е. равновесный выход реакции. Еще одной общей чертой разных реакций с нетермической активацией является то, что скорость первой стадии практически не зависит от температуры. И в целом температура вообще мало влияет на скорость таких реакций.

Рассмотрим кинетические закономерности таких реакций на примере фотохимических реакций (ФХР), т. е. реакций, которые происходят под действием света. Эти реакции протекают под влиянием инфракрасного, ультрафиолетового и видимого светового излучения в газообразных, жидких и твердых средах (длина волны  $\lambda = 200\text{--}700$  нм).

Известно, что энергия одного кванта света связана с длиной волны и может быть найдена по уравнению

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $6,626 \cdot 10^{34}$  Дж  $\cdot$  с;  $c$  — скорость света,  $3 \cdot 10^8$  м  $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $\nu$  — частота излучения, с $^{-1}$ ;  $\lambda$  — длина волны излучения, м.

Один моль фотонов при данной длине волны называют *эйнштейном* (Эс).

$$E_m = N_A h\nu = N_A \frac{hc}{\lambda},$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул/моль;

В фотохимических реакциях фигурирует такое физическое понятие, как интенсивность света,  $I_0$  — это количество световой энергии, падающей на единицу площади системы в единицу времени. Когда свет пройдет через слой вещества толщиной  $l$ , его интенсивность будет другой, и она обозначается  $I_t$ . Используется также отношение  $I_t/I_0$  (отношение интенсивности светового потока после прохождения через слой вещества к начальной интенсивности светового потока). Это отношение называется пропусканием, а отрицательный логарифм пропускания называется оптической плотностью и обозначается  $D$ :

$$D = -\lg \left( \frac{I_t}{I_0} \right).$$

Все фотохимические реакции относятся к сложным реакциям, они имеют несколько стадий, которые принято группировать в так называемый первичный и вторичный процессы.

*Первичный процесс* состоит из двух стадий:

- стадии поглощения кванта энергии;
- стадии превращения возбужденной молекулы.

Стадия поглощения кванта света протекает очень быстро, за время  $\tau = 10^{-15} - 10^{-17}$  с. Эту стадию можно представить реакцией  $AB + h\nu \rightarrow AB^*$ . В результате образуется электронно-возбужденная молекула. Энергия световых (электромагнитных) колебаний преобразуется в энергию движения электронов с переходом последних на более высокий энергетический уровень.

На стадии превращения возбужденной молекулы в первичных процессах возможны химические превращения и фотофизические превращения.

Среди химических первичных процессов могут быть реакции:

- диссоциации возбужденной молекулы на свободные атомы или радикалы:  $AB^* \rightarrow A + B$ ;
- изомеризации:  $AB^* \rightarrow AB$ ;
- чисто химические реакции с участием другого вещества:  $AB^* + D \rightarrow AD + B$ .

Фотофизические первичные процессы представляют собой:

- излучательные процессы в виде флуоресценции или фосфоресценции:  $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ ;
- безызлучательные процессы в виде внутренней конверсии:  $AB^* \rightarrow AB + \text{тепло}$ ;
- дезактивацию возбужденной молекулы при соударении с другой молекулой или со стенкой сосуда:  $AB^* + CD \rightarrow AB + CD^*$ .

Флуоресценция — это быстрое испускание света и переход в исходное электронное состояние. Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого в начальной стадии света. Фосфоресценция — испускание света с некоторой задержкой во времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в другое возбужденное состояние.

Вторичные процессы протекают без участия света (их называют также «темновыми» реакциями). По сути, эти процессы фотохимическими не являются. Они протекают как обычные реакции с чисто термическим характером активации.

Вторичными процессами являются реакции:

- свободных радикалов (появившихся в первичных процессах) с молекулами реагента;
- дезактивации образовавшихся в первичном акте молекул;
- рекомбинации свободных атомов и радикалов.

Часто продукты, получаемые в первичных и во вторичных процессах, экспериментально невозможно различить. Например, при реакции водорода и хлора на каждый «фотохимический» атом хлора при поглощении одного фотона образуется  $10^5$  «темновых» атомов, поэтому при освещении реакция идет со взрывом и тут квантовый выход гораздо больше единицы.

Кинетика фотохимических реакций базируется на следующих законах.

1. Закон Гротгуса — Дрепера: *только поглощенный средой свет может произвести ее химическое изменение* или химически активны лишь те лучи, которые поглощаются данной реакционной смесью.

2. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна — Штарка: *каждый поглощенный в первичном акте квант света вызывает превращение одной молекулы*.

3. Закон Вант-Гоффа: *скорость фотохимических реакций пропорциональна интенсивности поглощенного исходным веществом светового потока*.

4. Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_{\text{полг}} = I_0 - I_t = I_0 (1 - e^{-\varepsilon c_k l}),$$

где  $l$  — толщина слоя вещества;  $c_k$  — концентрация поглощающего свет вещества  $k$ ;  $\varepsilon$  — мольный коэффициент поглощения.

Величина  $\varepsilon$  выражена в л/(моль · см), зависит от длины волны и для сильнопоглощающих веществ может достигать  $10^5$  л/(моль · см). Обычный диапазон величин — десятки и сотни. Этот объединенный закон применим только к системам, в которых растворенное вещество не диссоциирует, не ассоциирует, не взаимодействует с растворителем.

Объединение закона Бугера — Ламберта — Бера с законом Вант-Гоффа приводит к основному кинетическому уравнению для фотохимических реакций. Скоростью первичной ФХР принято считать концентрацию активированных молекул в единицу времени. С одной стороны, скорость реакции равна:

$$w_{\text{ФХР}} = -\frac{dc}{d\tau},$$

а с другой стороны, учитывая закон Вант-Гоффа,

$$w_{\text{ФХР}} = kI_{\text{полг}},$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Учитывая объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера, получим выражение, характеризующее скорость фотохимической реакции:

$$w_{\text{ФХР}} = -\frac{dc}{d\tau} = kI_0(1 - e^{-\varepsilon c_k l}).$$

Судя по этому выражению, возможны разные варианты кинетических уравнений. Если произведение велико, т. е.  $\varepsilon c_k l \gg 1$ , то величина  $e^{-\varepsilon c_k l}$  будет довольно маленькой и по сравнению с единицей ею можно пренебречь. Тогда получаем следующее кинетическое уравнение:

$$w_{\text{ФХР}} = -\frac{dc}{d\tau} = kI_0,$$

которое свидетельствует, что скорость ФХР пропорциональна световому потоку. При этом скорость не зависит от концентрации реагента, т. е. порядок реакции по исходному веществу равен нулю.

Если толщина поглощающего слоя очень мала, или вещество неокрашено, или имеет очень малую концентрацию, т. е. в условиях слабого поглощения света, произведение  $\varepsilon c_k l \ll 1$ . При этом условии экспоненту можно разложить в ряд:

$$\exp(-\varepsilon c_k l) = 1 - \varepsilon c_k l + \dots$$

Обычно рассматривают только два первых члена этого ряда.

Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид:

$$w_{\text{ФХР}} = -\frac{dc_k}{d\tau} = k\varepsilon I_0 c_k = k' c_k.$$

Кинетическое уравнение ФХР имеет первый порядок по реагенту, а эффективная константа скорости равна:  $k' = k\varepsilon I_0$ .

Получается, что константа скорости фотохимической реакции зависит от интенсивности падающего излучения, коэффициента поглощения.

Кинетика фотохимических реакций описывается обычными дифференциальными уравнениями, выражающими закон действующих масс.

Число молей вещества  $n_{(hv)}$ , которое в единицу времени в единице объема переходит в возбужденное состояние под действием излучения и может участвовать в первичной ФХР (по сути, это скорость первичной фотохимической реакции  $w_1$ ), можно найти как

$$w_1 = n_{(hv)} = \frac{I_{\text{погл.}}}{E_m}.$$

Или с учетом закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$w_1 = \frac{I_0(1 - e^{-\varepsilon c_k l})}{N_A h\nu}.$$

При исследовании фотохимических законов обнаружили, что не каждая молекула, поглотившая квант света, вступает затем в химическую реакцию. Количество прореагировавших молекул меньше количества активированных. В связи с этим была введена поправка, называемая квантовым выходом.

Общий (интегральный) *квантовый выход*  $\gamma$  равен отношению числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

$$\gamma = \frac{\text{число молекул продукта}}{\text{число поглощенных квантов}}.$$

С учетом квантового выхода скорость фотохимической реакции записывается так:

$$w_1 = \frac{\gamma I_0(1 - e^{-\varepsilon c_k l})}{N_A h\nu}.$$

Квантовый выход зависит от природы веществ, природы ФХР, иногда от концентрации вещества. По закону эквивалентности (теоретически) квантовый выход должен быть равен единице. Фактически квантовый выход зависит от того, как он экспериментально определяется, и его опытные значения могут быть как больше, так и меньше единицы, он располагается в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^6$ .

В случае, когда  $\gamma < 1$ , считается, что часть активных молекул успевает дезактивироваться и не вступает в реакцию. Зато когда  $\gamma \gg 1$ , считается, что протекает цепная реакция.

Кроме общего квантового выхода  $\gamma$  различают еще *дифференциальные квантовые выходы*.

Первичный квантовый выход  $\gamma_1$  равен отношению числа прореагировавших возбужденных молекул в первичном акте к числу поглощенных квантов.

Вторичный квантовый выход  $\gamma_2$  является мерой развития вторичных реакций и равен отношению числа образовавшихся в процессе молекул продукта к числу молекул, прореагировавших в первичном акте. Общий квантовый выход реакции равен:  $\gamma = \gamma_1 \gamma_2$ .

Экспериментальная величина квантового выхода является важной характеристикой. Она позволяет судить о том, является ли данная частица результатом первичной физико-химической реакции или она образуется в результате протекания сложного многостадийного процесса. Если  $\gamma > 1$ , то реакция заведомо является сложной. Если  $\gamma < 1$ , то можно сказать, что существенен вклад дезактивации за счет излучения и за счет внутримолекулярных переходов и эффекта среды.

Часто для изучения кинетических закономерностей фотохимических реакций используют упрощенные схемы, например, *механизм Штерна — Фольмера*. Этот механизм рассматривает только три первичных процесса, протекающих после реакции фотохимической активации молекулы.

Запишем схемы реакций и кинетические уравнения:

1. Реакция поглощения кванта света:  $AB + h\nu \rightarrow AB^*$ . Кинетическое урав-

нение:  $w_1 = \frac{dc_{AB^*}}{d\tau} = k_1 c_{AB}$ , где  $k_1$  — константа скорости образования возбужденных частиц  $AB^*$ .

2. Процесс дезактивации за счет излучения:  $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ . Кинетическое

уравнение:  $w_2 = -\frac{dc_{AB^*}}{d\tau} = k_2 c_{AB^*}$ , где  $k_2$  — константа скорости дезактивации возбужденных молекул за счет обратного испускания квантов света.

3. Процесс дезактивации за счет внутримолекулярных переходов:

$AB^* + AB \rightarrow AB + AB$ . Кинетическое уравнение:  $w_3 = -\frac{dc_{AB^*}}{d\tau} = k_3 c_{AB^*} c_{AB}$ , где

$k_3$  — константа скорости дезактивации возбужденных молекул за счет превращения поглощенной энергии в ее тепловые формы.

Далее идет вторичный процесс: химическая реакция  $AB^* \rightarrow$  продукты.

Кинетическое уравнение реакции:  $w_4 = -\frac{dc_{AB^*}}{d\tau} = k_4 c_{AB^*}$ , где  $k_4$  — константа

скорости химической реакции.

Чтобы найти концентрацию неустойчивой промежуточной частицы  $AB^*$ , применим метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{dc_{AB^*}}{d\tau} = k_1 c_{AB} - k_2 c_{AB^*} - k_3 c_{AB^*} c_{AB} - k_4 c_{AB^*} = 0.$$

Откуда получаем

$$c_{AB^*} = \frac{k_1 c_{AB}}{k_2 + k_3 c_{AB} + k_4}.$$

Значит, скорость химической реакции равна:

$$w_4 = k_4 \frac{k_1 c_{AB}}{k_2 + k_3 c_{AB} + k_4}.$$

Выразим первичный квантовый выход  $\gamma_1$  в следующем виде:

$$\gamma_1 = \frac{w_4}{w_1} = \frac{k_4 k_1 c_{AB}}{(k_2 + k_3 c_{AB} + k_4) k_1 c_{AB}} = \frac{k_4}{k_2 + k_3 c_{AB} + k_4}.$$

Из этого уравнения следует, что квантовый выход первичной фотохимической реакции всегда меньше единицы.

Квантовый выход реакции можно найти экспериментально. Для этого нужно использовать такое понятие, как тушение. Тушением называется отношение числа поглощенных квантов света к числу испускаемых при дезактивации, т. е.  $I_{\text{погл}} / I_{\text{изл}}$ . Величину тушения найдем как

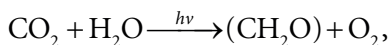
$$\frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{изл}}} = \frac{w_2}{w_1} = 1 + \frac{k_3}{k_2} c_{AB} + \frac{k_4}{k_2}.$$

Если изобразить графически экспериментальные данные по тушению в координатах  $(I_{\text{погл}} / I_{\text{изл}} - 1)$ ;  $c_{AB}$ , то по угловому коэффициенту и отрезкам на оси ординат можно найти все константы скоростей отдельных стадий, а затем вычислить квантовый выход реакции.



Пример фотохимической реакции — это реакция  $\text{AgBr} + h\nu \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}$ , лежащая в основе фотографического процесса.

Еще одним очень важным примером ФХР является фотосинтез. Процесс фотосинтеза у растений, морских водорослей и бактерий вводит углерод в различные соединения, такие как углеводы, белки, липиды, нуклеиновые кислоты и т. д., что делает возможным создание вещества и функциональных компонентов организма. Источником углерода для растений и большинства водорослей является двуокись углерода, другим организмам требуются такие компоненты, как ацетат, сукцинат, малат и т. д. Для высших растений характерна реакция



где  $(\text{CH}_2\text{O})$  — это углерод, зафиксированный в углеводе, основном метаболическом продукте. Это реакция эндотермическая: при ее протекании поглощается около 485 кДж/(моль  $\text{CO}_2$ ), а энергия, необходимая для ее протекания и других биосинтетических реакций, поступает от солнечного света. В отличие от большинства фотохимических реакций часть энергии поглощенных фотонов при фотосинтезе сохраняется в виде потенциальной химической энергии метаболических продуктов. Суммарный процесс фотосинтеза можно разделить на световые и темновые реакции. Свет, поглощенный пигментами хлорофилла, служит для расщепления молекулы воды на молекулярный кислород и на эквивалентны атомов водорода. Атомы водорода переносятся в виде электронов и ионов водорода по транспортной цепи цитохромов, хинонов, а также железо-, марганец- и медьсодержащих белков на никотинамидадениндинуклеотидфосфат ( $\text{НАДФ}^+$ ), который восстанавливается. В ходе этого процесса часть свободной энергии запасается в виде высокоэнергосодержащего продукта аденозинтрифосфата (АТФ), который затем вместе с НАДФН используется в серии темновых ферментативных реакций, в результате которых фиксируется углекислый газ  $\text{CO}_2$ .

Квантовый выход варьируется в зависимости от условий роста. При оптимальном уровне давления  $\text{CO}_2$ , относительной влажности и достаточном количестве питательных веществ в почве выход при низкой интенсивности света составляет 1 моль фиксированного  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}_2$  в расчете на каждые 8–9 эйнштейнов поглощенного света. Фотосинтез — основа жизни на Земле, так как за счет него пополняются запасы кислорода и синтезируются органические вещества в клетках.

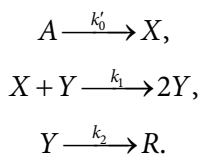
Еще одна «глобальная» фотохимическая реакция  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  — это защита от УФ-излучения с длиной волны  $\lambda < 320$  нм (при облучении с  $\lambda < 320$  нм нарушается молекулярная целостность белков и нуклеиновых кислот).

К фотохимическим процессам относится и зрение. В его основе лежит сложный процесс фоторазложения и регенерации родопсина. Свет и видимой и ближней фиолетовой области поглощается в фоторецепторных клетках пигментом глаза родопсином. После поглощения света белок родопсин проходит сложный ряд фотохимических реакций. Нормальная форма родопсина — наружного сегмента палочек у адаптирующихся к темноте млекопитающих имеет ковалентно связанный с белком опсином ретиналь в форме 11-цис, образующий хромофор (носитель света). После попадания света спектр поглощения родопсина подвергается последовательным изменениям, связанным с образованием набора промежуточных соединений (интермедиатов). Прежде чем световые импульсы в виде сигнала поступят в мозг, в глазу должны пройти дополнительные процессы. Тем не менее попадание всего лишь нескольких фотонов в секунду достаточно для возникновения заметного зрительного ощущения. Процесс зрения имеет циклический характер, и в темноте родопсин регенерируется. Свет служит активатором, и принципиальная функция фотона заключается в преодолении барьера активации.

### 5.10. Периодические реакции

Это очень интересный класс сложных многостадийных реакций, которые возможны, если в реакционной смеси помимо реакций, дающих основной продукт, протекают процессы автокатализа и ингибирования, в которых участвуют общие интермедиаты.

Рассмотрим следующую сложную реакцию, включающую три необратимые стадии:



Представим, что концентрация вещества  $A$  в реакционной системе все время постоянна. Это возможно достичь либо в открытой системе, непрерывно подавая в нее реагент  $A$ , либо в растворе, где растворенный компонент  $A$  находится в равновесии с твердой фазой.

В этом случае скорость первой стадии — стадии образования интермедиата  $X$  из реагента  $A$  тоже будет постоянной:

$$w_1 = k'_0 c_{A,0} = \text{const} = k_0.$$

Обозначим текущие концентрации интермедиатов  $X$  и  $Y$  через  $x$  и  $y$  соответственно и запишем дифференциальные уравнения для скорости накопления и расходования этих промежуточных веществ.

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = k_0 - k_1 xy, \\ \frac{dy}{d\tau} = k_1 xy - k_2 y, \end{cases}$$

где  $k_0 = k'_0 c_{A,0} = \text{const}$ .

Эта система уравнений была впервые рассмотрена А. Лоткой в 1920 г. и впоследствии названа его именем (уравнения или реакция Лотки).

Поскольку по условию организации процесса концентрация  $A$  все время поддерживается постоянной, то через некоторое время в реакционной системе установится стационарное состояние: концентрации  $X$  и  $Y$  перестанут изменяться, а значит, в стационарном состоянии обе производные в уравнениях системы Лотки обратятся в ноль.

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau} = 0.$$

Обозначим значения концентраций промежуточных соединений в стационарном состоянии  $\tilde{x}$  и  $\tilde{y}$  и найдем эти значения:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = k_0 - k_1 \tilde{x} \tilde{y} = 0; \\ \frac{dy}{d\tau} = k_1 \tilde{x} \tilde{y} - k_2 \tilde{y} = 0; \end{cases}$$

$$\tilde{x} = \frac{k_2}{k_1}; \quad \tilde{y} = \frac{k_0}{k_2}.$$

Легко заметить, что решение системы Лотки, которое представляет собой явные функции концентрации  $X$  и  $Y$  от времени  $x(\tau)$  и  $y(\tau)$ , задает в параметрическом виде кривую  $y(x)$ , лежащую на плоскости  $x, y$ . Эта кривая называется *фазовой траекторией*. Каждая точка фазовой траектории однозначно определяет состав реакционной системы в данный момент времени  $\tau$  через пару значений концентраций  $X$  и  $Y$ .

Вообще говоря, в зависимости от начальных условий фазовые траектории могут исходить из любой точки плоскости  $x, y$ . При определенных условиях все они могут либо асимптотически стремиться к стационарной точке  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  —

и тогда эта точка называется *аттрактором* (точка «притягивает» фазовые траектории), либо удаляться от нее. В первом случае система является устойчивой в стационарной точке, во втором случае она неустойчива. Совокупность фазовых траекторий вместе со стационарной точкой называется *фазовым портретом* реакционной системы.

С математической точки зрения нужно установить, устойчиво ли решение системы уравнений Лотки в особой точке с координатами  $\tilde{x}$  и  $\tilde{y}$ . Действительно, равенство нулю первой производной отвечает точке экстремума функции. Это может быть и минимум функции в точке  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  — тогда решение устойчиво, но это может быть и максимум функции в точке  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  — тогда решение неустойчиво. Неустойчивость решения означает, что при малых отклонениях от стационарной точки системы траектории будут самопроизвольно удаляться от нее.

Анализ системы Лотки вызывает определенные трудности, так как она имеет нелинейные правые части. В связи с этим для решения проблемы устойчивости используют метод Пуанкаре — Ляпунова. Основная идея этого метода состоит в анализе поведения не самих функций  $x$  и  $y$ , а их малых отклонений от стационарной точки:

$$\xi = x - \tilde{x}, \quad \xi \ll \tilde{x};$$

$$\eta = y - \tilde{y}, \quad \eta \ll \tilde{y}.$$

Вводя новые переменные в уравнения системы Лотки и разлагая в стационарной точке функции  $P(x, y)$  и  $Q(x, y)$  в ряд Тейлора, получим

$$\frac{d\xi}{d\tau} = P(\tilde{x}, \tilde{y}) + P'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + P'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta + P''_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi^2 + P''_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta^2 + \dots$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = Q(\tilde{x}, \tilde{y}) + Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta + Q''_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi^2 + Q''_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta^2 + \dots,$$

где  $P(\tilde{x}, \tilde{y})$  и  $Q(\tilde{x}, \tilde{y})$  — правые части системы уравнений Лотки.

Поскольку в стационарной точке  $P(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0$  и  $Q(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0$ , то, ограничиваясь только линейными членами разложения, получим новую систему дифференциальных уравнений, в которых неизвестными функциями являются малые отклонения от стационарной точки:

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{d\tau} = P'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + P'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta; \\ \frac{d\eta}{d\tau} = Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y})\xi + Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y})\eta. \end{cases}$$

Система имеет линейные правые части, и ее решение не вызывает затруднений.

Рассмотрим теперь применение этого метода к анализу уравнений Лотки, где

$$P(x, y) = k_0 - k_1 xy,$$

$$Q(x, y) = k_1 xy - k_2 y.$$

Отсюда

$$P'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = -\frac{k_0 k_1}{k_2}; \quad P'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = -k_2;$$

$$Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{k_0 k_1}{k_2}; \quad Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0.$$

Получим новую систему уравнений для  $\xi$  и  $\eta$  с линейными правыми частями:

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{k_0 k_1}{k_2} \xi - k_2 \eta; \\ \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{k_0 k_1}{k_2} \xi. \end{cases}$$

Продифференцировав первое из этих уравнений и подставив полученный результат во второе уравнение, получим дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2 \xi}{d\tau^2} + \frac{k_0 k_1}{k_2} \frac{d\xi}{d\tau} + k_0 k_1 \xi = 0.$$

Используя стандартные приемы решения дифференциальных уравнений такого типа, найдем сначала корни характеристического уравнения

$$\lambda^2 + \frac{k_0 k_1}{k_2} \lambda + k_0 k_1 = 0.$$

Они имеют вид:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_0 k_1}{2k_2}\right)^2 - k_0 k_1},$$

и их характер зависит от знака подкоренного выражения. Поскольку по своему физическому смыслу все три константы —  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  существенно положительные величины, этот характер определяется соотношениями

$$\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} > 1 \quad \text{или} \quad \frac{k_0 k_1}{4k_2^2} < 1.$$

В первом случае, т. е. когда  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} > 1$ , оба корня уравнения вещественные, отрицательные и различные по величине. Общее решение для  $\xi$  в этом случае имеет вид

$$\xi = C_1 e^{\lambda_1 \tau} + C_2 e^{\lambda_2 \tau}.$$

Аналогичным образом найдем решение для  $\eta$ :

$$\eta = C_3 e^{\lambda_1 \tau} + C_4 e^{\lambda_2 \tau}.$$

Поскольку оба корня  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  отрицательны, то при  $\tau \rightarrow \infty$  величины отклонений  $\xi$  и  $\eta$  от точки  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  будут монотонно уменьшаться, а текущие концентрации  $x$  и  $y$  асимптотически стремиться к своим стационарным значениям —  $\tilde{x}$  и  $\tilde{y}$ .

Значит, при определенном соотношении констант, если выполняется неравенство  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} > 1$ , решение системы устойчиво в стационарной точке  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$ ,

и при небольших отклонениях от нее система будет самопроизвольно стремиться к ней. Особая стационарная точка в данном случае называется *устойчивым узлом*, фазовый портрет системы с таким типом особой точки схематически приведен на рис. 5.14.

Зависимость  $\xi$  и  $\eta$  от времени изображена на рис. 5.15.

Если реализуется второе неравенство, т. е.  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} < 1$ , то корни являются комплексно-сопряженными с отрицательной действительной частью.

$$\lambda_1 = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} + i \frac{1}{\tau}; \quad \lambda_2 = -\frac{k_0 k_1}{2k_2} - i \frac{1}{\tau}.$$

В этом случае общее решение будет существенно иным. Оно будет характеризоваться наличием затухающих осцилляций.

$$\xi = Ae^{a\tau} \sin\left(\frac{\tau}{\psi} + \varphi_\xi\right),$$

$$\eta = Be^{a\tau} \sin\left(\frac{\tau}{\psi} + \varphi_\eta\right),$$

где  $A$ ,  $B$  и  $\varphi$  — параметры, определяемые начальными условиями;  $a$  и  $\psi$  — константы, причем

$$a = -\frac{k_0 k_1}{2k_2}, \quad (5.1)$$

$$\psi = \left[ \left( \frac{k_0 k_1}{2k_2} \right)^2 - k_0 k_1 \right]^{-1/2}. \quad (5.2)$$

Уравнения (5.1) и (5.2) представляют собой уравнения затухающих колебаний, так как первые два сомножителя соответствуют амплитуде, величина которой убывает со временем ( $a < 0$ ), а третий — периодической функции. Стационарная точка  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  является устойчивым фокусом, а переменные  $x$  и  $y$  — затухающими периодическими функциями времени, асимптотически стремящимися к нулю.

На рис. 5.16 приведен фазовый портрет системы со стационарной точкой  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  типа «устойчивый фокус», а на рис. 5.17 изображены затухающие колебания переменной около стационарной точки.

В случае уравнений Лотки параметр  $k_0 k_1 / 4k_2^2$ , зависящий от относи-

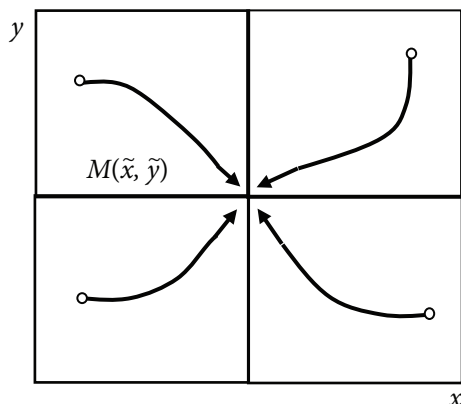


Рис. 5.14. Схематическое изображение фазового портрета с устойчивым узлом

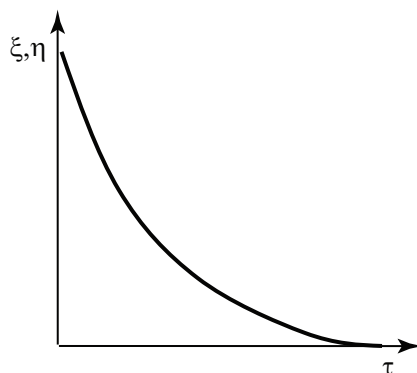


Рис. 5.15. Зависимость  $\xi$  и  $\eta$  от времени

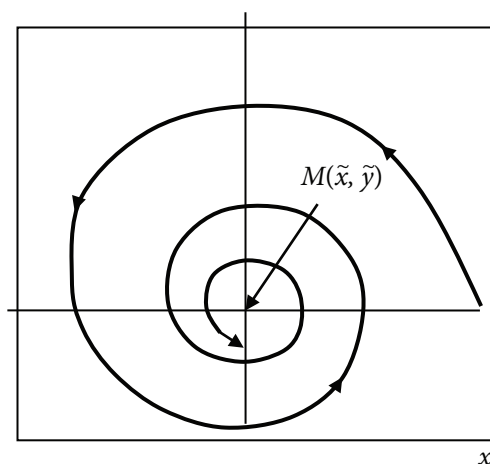


Рис. 5.16. Фазовый портрет системы со стационарной точкой  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$  типа «устойчивый фокус»

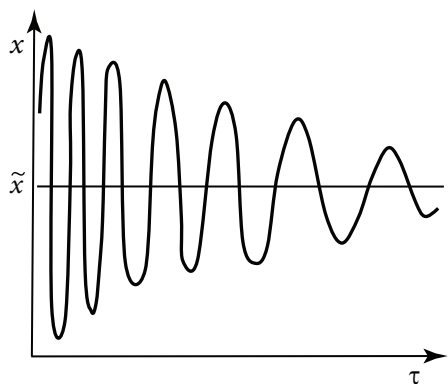
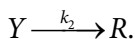
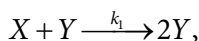
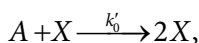


Рис. 5.17. Затухающие колебания переменной около стационарной точки

блюдается переход «устойчивый узел — устойчивый фокус».

Видоизменим уравнения Лотки и усложним систему, введя автокатализ на первой стадии:



Система дифференциальных уравнений для этого случая будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \underbrace{k_0 x - k_1 xy}_{P(x,y)}, \\ \frac{dy}{d\tau} &= \underbrace{k_1 xy - k_2 y}_{Q(x,y)}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Система уравнений (5.3) впервые была использована В. Вольтерра (1924), но не применительно к химическим процессам, а для описания биологической системы «хищник — жертва». Многолетние наблюдения канадских зоологов за популяциями рыси и зайца показали периодические изменения численности обоих видов, при этом периоды колебаний (примерно 10 лет) совпадали.

Далее анализируем систему дифференциальных уравнений (5.3) совершенно аналогично системе уравнений Лотки: находим стационарное состояние  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$ , линеаризуем систему уравнений путем разложения в ряд Тейлора и находим корни характеристического уравнения ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ), позволяющие оце-

тельных величин констант скорости, определяет тип стационарной точки, который меняется скачкообразно при переходе этого параметра через единицу. Такой скачкообразный переход от одного типа стационарной точки к другому получил название *бифуркации*. Если ввести  $\frac{k_0 k_1}{4k_2^2} = \mu$ , где  $\mu$  можно

рассматривать как управляющий параметр системы, то при  $\mu = 1$  имеет место бифуркация, т.е. в системе на-

блюдается переход «устойчивый узел — устойчивый фокус».



нить характер эволюции системы после того, как она в результате возмущений покинет стационарное состояние.

Из условий стационарности найдем координаты стационарной точки на плоскости  $x, y$ :

$$\frac{dx}{d\tau} = k_0 \tilde{x} - k_1 \tilde{x} \tilde{y} = 0;$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1 \tilde{x} \tilde{y} - k_2 \tilde{y} = 0;$$

$$\tilde{x} = \frac{k_2}{k_1}; \quad \tilde{y} = \frac{k_0}{k_1}.$$

Получим следующую систему дифференциальных уравнений для малых отклонений  $\xi$  и  $\eta$ :

$$P'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = k_0 - k_1 \tilde{y} = k_0 - \frac{k_1 k_0}{k_1} = 0;$$

$$P'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = -k_1 \tilde{x} = -k_2;$$

$$Q'_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = k_1 \tilde{y} = k_0;$$

$$Q'_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = k_1 \tilde{x} - k_2 = k_2 - k_2 = 0.$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -k_2 \eta; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = k_0 \xi.$$

Далее получаем дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2 \xi}{d\tau^2} + k_0 k_2 \xi = 0,$$

характеристическое уравнение которого имеет вид:

$$\lambda^2 + k_0 k_2 = 0.$$

Решение последнего дает два одинаковых корня — комплексных с нулевой действительной частью:

$$\lambda_{1,2} = i\sqrt{k_0 k_2}.$$

Отсюда получаем следующие периодические решения для  $\xi$  и  $\eta$ :

$$\xi = A \sin\left(\frac{\tau}{\psi} + \varphi_\xi\right),$$

$$\eta = B \sin\left(\frac{\tau}{\psi} + \varphi_\eta\right),$$

где  $A$ ,  $B$  и  $\varphi$  — параметры, определяемые начальными условиями;  $\psi$  — константа, причем  $\psi = [k_0 k_1]^{-1/2}$ .

Таким образом, в качестве решения в этом случае имеем незатухающие колебания около стационарной точки  $M(\tilde{x}, \tilde{y})$ . Здесь стационарная точка представляет собой *центр*. На рис. 5.18 приведен фазовый портрет системы со стационарной точкой типа «центр». Особенность этой точки в том, что она не является аттрактором — фазовые траектории не стремятся к ней и представляют собой систему вложенных друг в друга эллипсов. В этом случае возникают автоколебания концентраций веществ  $X$  и  $Y$ , иллюстрация которых приведена на рис. 5.19.

В более сложных ситуациях возможен фазовый портрет системы с особой точкой типа *центр с предельным циклом*, т. е. в данном случае возникают устойчивые колебания  $x$  и  $y$  около стационарной точки, но с постоянной амплитудой.

Они возникают при протекании сложной реакции, некоторые стадии которой являются автокаталитическими (или ингибируются продуктами реакции). При этом в системе наблюдается периодическое изменение концентраций промежуточных веществ, через которые протекает данная реакция. Естественно, что при этом наблюдается и периодическое изменение скорости реакции. Такие реакции называются периодическими, или колебательными, или осциллирующими.

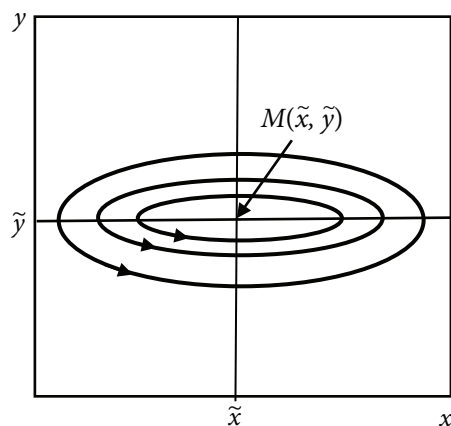


Рис. 5.18. Фазовый портрет системы со стационарной точкой типа «центр»

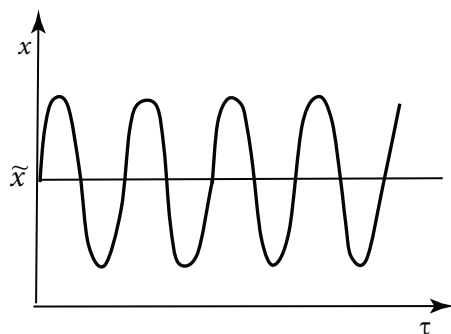
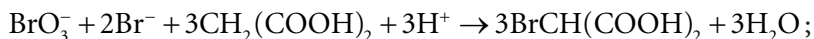


Рис. 5.19. Автоколебания концентрации веществ  $X$  и  $Y$

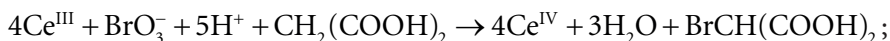
В конце 50-х гг. Б. П. Белоусовым было обнаружено периодическое изменение концентраций промежуточных веществ в реакции окисления малоновой кислоты бромат-ионом в присутствии ионов церия, протекающей в растворе серной кислоты. Подробно исследовал эту реакцию А. М. Жаботинский, который показал, что автоколебания концентраций и скорости обусловлены сложным химизмом этой реакции, которая теперь и известна как реакция Белоусова — Жаботинского, или сокращенно реакция БЖ.

Считается, что в сложном механизме этой реакции (который по некоторым оценкам описывается двадцатью стадиями) можно выделить три основные стадии:

1-я стадия:



2-я стадия:



3-я стадия:



Установлено, что в результате этой сложной реакции в системе получается броммалоновая кислота, углекислый газ, вода.

Окислительно-восстановительная пара церий (IV) — церий (III) является катализатором и не входит в уравнение суммарной реакции БЖ. Нужно отметить, что ион церия четырехвалентного имеет желтый цвет, а ион церия трехвалентного почти бесцветен. Все остальные компоненты данной смеси тоже бесцветны. Таким образом, когда в системе много четырехвалентного церия, раствор желтый, когда четырехвалентный церий переходит в трехвалентный — раствор бесцветный.

Внешне протекание этой реакции после сливания растворов четырех компонентов (малоновой кислоты, бромата калия, сульфата церия (IV) и серной кислоты) в определенной пропорции и при соответствующей температуре сопровождается периодической сменой окраски раствора от желтой к бесцветной и обратно. Происходят колебания концентраций церия (IV) и церия (III), а также концентраций других участников реакции.

Если проводить реакцию БЖ в закрытой системе, то по мере расходования исходных веществ колебания значений концентраций прекращаются и система приходит в состояние равновесия. Колебаний цвета нет. Если же реакцию проводить в открытой системе и поддерживать концентрации исходных веществ постоянными, то колебания цвета будут продолжаться очень долго.

Можно изменить условия эксперимента (взять другие концентрации исходных веществ и изменить температуру), тогда будут другие цветовые явления. Например, если в пробирку влить смесь исходных веществ сначала без серной кислоты, а затем осторожно влить в нижнюю часть пробирки раствор серной кислоты, то через некоторое время в растворе появляются неподвижные желтые и бесцветные полосы (слои). Через некоторое время резкость слоев ослабевает (из-за диффузии).

Если смесь исходных веществ сразу после смешения влить в плоскую чашку (чашку Петри), то при определенных условиях через некоторое время на поверхности раствора выступают окрашенные желтые центры, от которых начинают расходиться окрашенные (желтые) кольцевые полосы. Поверхность жидкости при этом остается гладкой. Окрашенные полосы (бегущие волны) от разных центров при встрече гасят друг друга, образуя причудливый узор на поверхности раствора. Такие химические концентрационные бегущие волны возникают в результате сочетания химических стадий реакции БЖ с диффузионными. Через некоторое время это явление ослабевает.

Компоненты реакции БЖ могут быть заменены на другие, например окислительно-восстановительная система церий (IV) — церий (III) на систему железо (III) — железо (II). В присутствии индикатора ферроина при концентрационных колебаниях изменяется окраска раствора — от красной к синей и т. д. Бромат калия может быть заменен на хлорат.

Рассмотрим причину изменения цвета раствора. Реакция начинается с некоторого индукционного периода, а затем концентрации бромид-ионов, ионов церия (III) и церия (IV) в растворе изменяются периодически. Наличие автоколебаний в системе обусловлено кинетическими особенностями второй стадии, которая является автокаталитической и в то же время ингибируется ионами бромида. Вторая стадия является сложной, включает в себя несколько элементарных стадий. Она заключается в окислении ионов церия (III) (бесцветных) до ионов церия (IV) (желтых), при этом малоновая кислота превращается в броммалоновую. Уже затем, на третьей стадии, броммалоновая кислота, реагируя с ионами церия (IV), превращается в муравьиную, двуокись углерода и бромидные ионы. За счет протекания третьей стадии концентрация бромидных ионов увеличивается. Однако появление бромидных ионов в растворе ингибирует протекание второй реакции, что приводит к снижению концентрации четырехвалентного церия и накоплению трехвалентного церия за счет третьей реакции. При этом окраска изменяется от желтой до бесцветной. В то же время возрастание концентрации бромидных ионов приводит к увеличению скорости первой реакции. Так как бромидные ионы являются исходными веществами в первой реакции, то по мере ее протекания концентрация бро-

мидных ионов снова уменьшается. Это приводит к уменьшению торможения второй реакции, скорость ее возрастает, и вследствие этого происходит быстрое снижение концентрации трехвалентного церия и накопление концентрации ионов четырехвалентного церия в растворе. Повышение концентрации церия (IV) приводит к увеличению скорости третьей реакции, снова появляется желтая окраска раствора — и все начинается сначала.

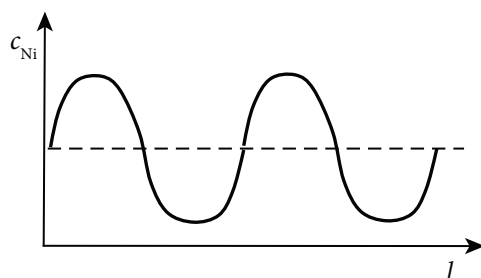


Рис. 5.20. Колебание концентрации никеля по толщине химически осажденной пленки металлической меди

В настоящее время изучено несколько десятков различных гомогенных и гетерогенных каталитических реакций, в которых наблюдаются автоколебания. Интересным примером такой реакции является химическое осаждение меди из водных растворов. Эта реакция детально исследована на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ, так как она лежит в основе изучаемого производства печатных плат. Было показано, что качественную пленку меди можно получить, если в растворе химического меднения присутствует небольшое количество соли никеля. Это связано с процессами активации поверхностных центров при совместном осаждении меди и никеля. Было обнаружено, что концентрация никеля ( $c_{\text{Ni}}$ ) по толщине пленки ( $l$ ) испытывает характерные осцилляции (рис. 5.20).

## 5.11. Топохимические реакции

*Топохимические реакции* — это такие гетерогенные химические реакции, в которых как минимум есть один твердый исходный реагент и один твердый конечный продукт. В качестве примеров таких процессов можно привести следующие реакции:



Специфика этих процессов обусловлена малой подвижностью молекул в твердой фазе, поэтому химическая реакция, возникнув в какой-либо точке реакционного пространства, будет распространяться в соседние области исходного реагента.

Основные особенности топохимических реакций:

— для инициирования процесса необходимо образование критического зародыша новой фазы (конечного продукта) на поверхности или в объеме исходной твердой фазы. В данном случае большую роль играют поверхностные и объемные дефекты исходного продукта;

— рост зародышей новой фазы в глубь исходной старой фазы. Можно говорить о формировании границы раздела старой и новой фаз, где локализована химическая реакция. В изотропной среде граница раздела (фронт химической реакции) с постоянной скоростью движется в глубь исходной фазы. Таким образом, в самом начале можно постулировать, что скорость топохимической реакции ( $w$ ) будет пропорциональна площади границы раздела ( $s$ ) и скорости движения фронта реакции ( $w_{\text{фр}}$ );

— в случае наличия некоторых исходных реагентов в газообразном состоянии совершенно очевидно, что скорость реакции будет зависеть от парциального давления исходного реагента. Кроме того, нужно учитывать тормозящее действие конечного продукта на возможность подхода газообразного исходного реагента к фронту реакции.

Скорость топохимической реакции определяется несколько необычно:

$$w = -\frac{dm_{\text{исх}}}{d\tau},$$

где  $m_{\text{исх}}$  — масса исходного реагента, кг.

Важным параметром является степень превращения  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{\text{исх}}}{m_0} = 1 - \frac{m_{\text{исх}}}{m_0},$$

где  $m_0$  — начальная масса исходного реагента.

Скорость реакции можно выразить через степень превращения:

$$w = m_0 \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Кинетические кривые топохимических реакций представляют собой зависимость степени превращения от времени, они имеют S-образный характер (рис. 5.21).

Зависимость скорости реакции ( $w$ ) от времени ( $\tau$ ) проходит через максимум (рис. 5.22).

Наличие индукционного периода обусловлено процессами зародышеобразования. Затухание реакции после прохождения максимума скорости связано

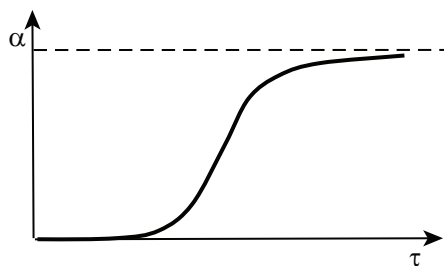


Рис. 5.21. Кинетическая кривая топохимической реакции

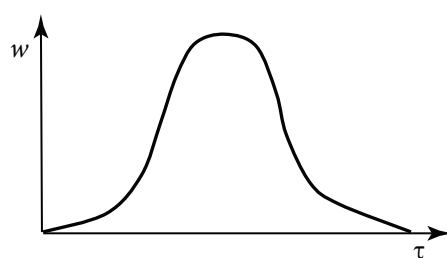


Рис. 5.22. Зависимость скорости топохимической реакции от времени

с несколькими причинами: выработкой исходного реагента; слиянием зародышей и связанным с этим уменьшением площади границы раздела.

Основной кинетический закон для топохимических реакций можно представить в виде

$$w = k\rho V_{\text{pz}},$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $\rho$  — плотность твердой фазы;  $V_{\text{pz}}$  — объем реакционной зоны.

Объем реакционной зоны можно представить в виде

$$V_{\text{pz}} = \delta S(\tau),$$

где  $\delta$  — толщина переходного слоя (границы раздела, реакционной зоны), в котором локализована топохимическая реакция. Таким образом,

$$w = k\rho\delta S(\tau).$$

Если ввести понятие удельной (по площади) скорости реакции

$$w_{\text{уд}} = \frac{w}{S}$$

и рассматривать ее при  $S = 1 \text{ м}^2$ , то получим  $w_{\text{уд}} = k\rho\delta$ , и кинетическое уравнение преобразуется к виду

$$w = w_{\text{уд}} S(\tau),$$

где  $w_{\text{уд}}$  можно рассматривать как некий феноменологический коэффициент, характеризующий данную реакцию. Величина коэффициента определяется природой этой реакции. Из уравнения видно, что величина скорости топохимической реакции определяется величиной (развитостью, топологией) границы

раздела. Именно это обстоятельство и определяет название реакций такого типа. Кинетическое уравнение можно представить также как

$$w = -\frac{dm_{\text{исх}}}{d\tau} = \rho w_{\text{фр}} S(\tau),$$

где  $w_{\text{фр}}$  — скорость движения фронта реакции.

Физический смысл константы скорости топохимической реакции:

$$k = \frac{w_{\text{фр}}}{\delta} = \frac{1}{\tau},$$

где  $\tau$  — время нахождения частицы в реакционной зоне.

Из анализа приведенных уравнений следует, что конкретный вид кинетического уравнения может быть получен, если известен вид функции  $S(\tau)$ , которая определяется морфологией реакционной зоны.

Схема процесса роста независимых полусферических зародышей новой фазы с плоской поверхности исходной фазы представлена на рис. 5.23.

Если поддерживать гипотезы одновременности появления зародышей и отсутствия эффекта их перекрывания, то радиус зародыша  $r$  в момент времени  $\tau$  определяется соотношением

$$r = w_{\text{фр}} \tau.$$

Площадь поверхности раздела для одного зародыша ( $\sigma(\tau)$ ) находится по формуле

$$\sigma(\tau) = 2\pi r^2 = 2\pi w_{\text{фр}}^2 \tau^2.$$

Выразим скорость топохимической реакции на единицу площади плоской поверхности исходной твердой фазы:

$$w_s = \rho w_{\text{фр}} N_0 2\pi w_{\text{фр}}^2 \tau^2 = 2\pi \rho N_0 w_{\text{фр}}^3 \tau^2,$$

где  $N_0$  — поверхностная плотность зародышеобразования. Эта величина определяется активностью поверхности исходной твердой фазы.

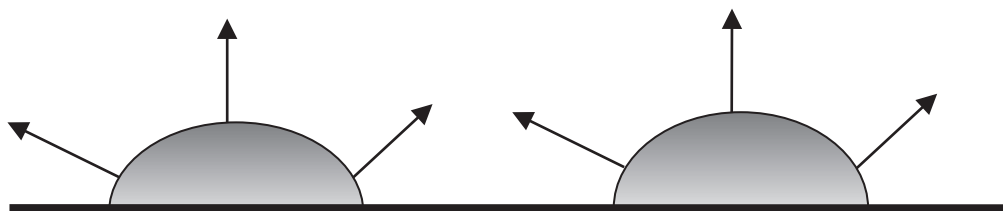


Рис. 5.23. Схема процесса роста независимых полусферических зародышей



Если предположить, что  $dm_{\text{исх}} = -dm_{\text{кон}}$ , то последнее уравнение можно представить в форме, удобной для интегрирования:

$$\frac{dm_{\text{кон}}}{d\tau} = 2\pi\rho N_0 w_{\text{фр}}^3 \tau^2.$$

После его интегрирования получим уравнение кинетической кривой:

$$m_{\text{кон}}(\tau) = \frac{2}{3}\pi\rho N_0 w_{\text{фр}}^3 \tau^3.$$

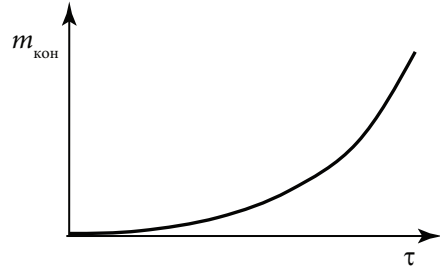


Рис. 5.24. Кинетическая кривая топохимической реакции в модели независимого роста полусферических зародышей

Графическое изображение этой зависимости (рис. 5.24) можно назвать кинетической кривой процесса в рассматриваемой модели.

Из рис. 5.24 видно, что наблюдается неограниченный рост скорости процесса, но следует иметь в виду, что приведенная зависимость будет характерна только для начальной стадии реакции, когда можно не учитывать эффекты перекрывания поверхностей зародышей.

Эффект неодновременности образования зародышей учитывается в модели объемного зародышеобразования. Пусть зародыш образовался в момент времени  $\tau'$ . Площадь поверхности зародыша в момент времени  $\tau$  ( $\tau' < \tau$ ) определяется соотношением

$$\sigma(\tau) = 4\pi r^2 = 4\pi w_{\text{фр}}^2 (\tau - \tau')^2.$$

Общая площадь поверхности раздела  $S(\tau)$  вычисляется следующим образом:

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{dN}{d\tau} \Big|_{\tau=\tau'} \sigma(\tau - \tau') d\tau.$$

Из рис. 5.25 видно, чему равно число зародышей в какой-либо момент времени.

В случае неэкспоненциального характера возникновения зародышей процесс их образования описывается кинетикой реакции первого порядка.

$$dN = k_{\text{зар}} (N_{\Sigma} - N) d\tau,$$

где  $N_{\Sigma}$  — предельная объемная плотность зародышей в исходной твердой фазе;  $k_{\text{зар}}$  — константа скорости процесса зародышеобразования.

После интегрирования получим

$$N(\tau) = N_{\Sigma} \left[ 1 - \exp(-k_{\text{зар}} \tau) \right],$$

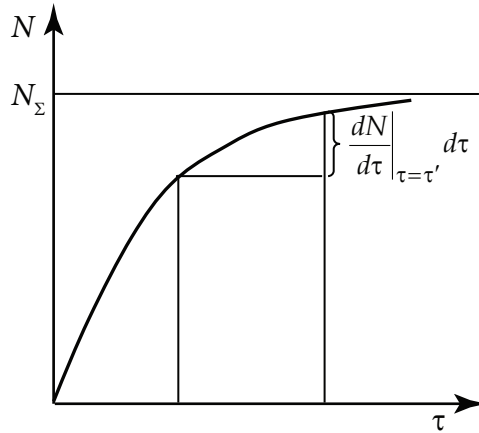


Рис. 5.25. Рост числа зародышей в зависимости от времени

$$\left. \frac{dN}{d\tau} \right|_{\tau=\tau'} = N_{\Sigma} k_{\text{зар}} e^{-k_{\text{зар}} \tau'}.$$

$$S(\tau) = 4\pi N_{\Sigma} w_{\text{фр}}^2 \left[ \tau^2 - \frac{2}{k_{\text{зар}}} \left( \tau + \frac{1}{k_{\text{зар}}} e^{-k_{\text{зар}} \tau} - \frac{1}{k_{\text{зар}}} \right) \right].$$

Объемная плотность топохимической реакции ( $w_v$ ) равна:

$$w_v = \frac{8\pi \rho N_{\Sigma} w_{\text{фр}}^3}{k_{\text{зар}}^2} \left[ 1 - k_{\text{зар}} \tau + \frac{(k_{\text{зар}} \tau)^2}{2} - e^{-k_{\text{зар}} \tau} \right].$$

Последнее уравнение можно переписать, используя степень превращения  $\alpha$ :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{w_v}{\rho}.$$

После интегрирования этого уравнения получаем интегральную форму кинетического уравнения:

$$\alpha(\tau) = \frac{8\pi N_{\Sigma} w_{\text{фр}}^3}{k_{\text{зар}}^3} \left[ k_{\text{зар}} \tau - \frac{(k_{\text{зар}} \tau)^2}{2} + e^{-k_{\text{зар}} \tau} - 1 + \frac{(k_{\text{зар}} \tau)^3}{6} \right].$$

Полученное уравнение справедливо только при малых значениях  $\alpha$ , так как далее нужно учитывать эффект перекрытия зародышей, что приводит

к уменьшению скорости роста  $S(\tau)$ . Было предложено (идея Аврами) учитывать этот эффект в рамках уравнения

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = 1 - \alpha,$$

где  $\alpha_f$  — модельная степень превращения;  $\alpha$  — истинная степень превращения ( $\alpha < \alpha_f$ ).

Интегрирование последнего соотношения уравнения дает  $\alpha = 1 - e^{-\alpha_f}$ . Осуществляя дальнейшие преобразования, получаем окончательное выражение для степени превращения — уравнение Аврами:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{8\pi N_{\Sigma} w_{\text{фр}}^3}{k_{\text{зар}}^3} \left[ k_{\text{зар}} \tau - \frac{(k_{\text{зар}} \tau)^2}{2} + e^{-k_{\text{зар}} \tau} - 1 + \frac{(k_{\text{зар}} \tau)^3}{6} \right].$$

В случае степенного характера зародышеобразования предполагают, что зародышеобразование описывается уравнением Багдасарьяна:

$$N(\tau) = K_n \tau^n,$$

где  $n$  и  $K_n$  — эмпирические константы.

Повторяя расчетную схему ответа на предыдущий вопрос, можно получить

$$\frac{dN}{d\tau} = K_n n \tau^{n-1}.$$

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{dN}{d\tau} \bigg|_{\tau=\tau'} \sigma(\tau - \tau') d\tau = \int_0^{\tau} K_n n (\tau')^{n-1} 4\pi w_{\text{фр}}^2 (\tau - \tau')^2 d\tau = 8\pi K_n w_{\text{фр}}^2 \frac{\tau^{n+2}}{(n+1)(n+2)}.$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 8\pi K_n w_{\text{фр}}^3 \frac{\tau^{n+2}}{(n+1)(n+2)}.$$

$$\alpha(\tau) = 8\pi K_n w_{\text{фр}}^2 \frac{\tau^{n+3}}{(n+1)(n+2)(n+3)}.$$

С учетом идеи Аврами, т. е. с учетом тормозящего эффекта перекрывания зародышей, получим

$$-\ln(1 - \alpha) = 8\pi K_n w_{\text{фр}}^3 \frac{\tau^{n+3}}{(n+1)(n+2)(n+3)}.$$

Если ввести обозначения

$$k = \frac{8\pi K_n w_{\text{фр}}^3}{(n+1)(n+2)(n+3)} \quad \text{и} \quad r = n+3,$$

то уравнение можно представить в виде

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^r).$$

Полученное последнее соотношение называется уравнением Ерофеева. Его можно использовать для решения обратной кинетической задачи, представив в следующей форме:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + r \ln \tau.$$

На рис. 5.26 приведено графическое решение уравнения.

Исходное вещество в случае поверхностного зародышеобразования представляет собой диспергированную твердую фазу (частицы характеризуются радиусом  $R$ ). Реакция начинается с образования зародышей новой фазы на поверхности исходных зерен. Этот вопрос детально исследован Мампелем и Дельмоном. Они показали, что точное решение задачи в общем случае невозможно. Обычно ограничиваются численными методами.

#### *Медленное образование зародышей*

В этом случае зародышеобразование затруднено и появление первого зародыша на поверхности зерна приводит к превращению всего зерна в конечный продукт. Совершенно очевидно, что в этой ситуации зависимость  $\alpha(\tau)$  будет определяться кинетикой зародышеобразования. В приближении экспонен-

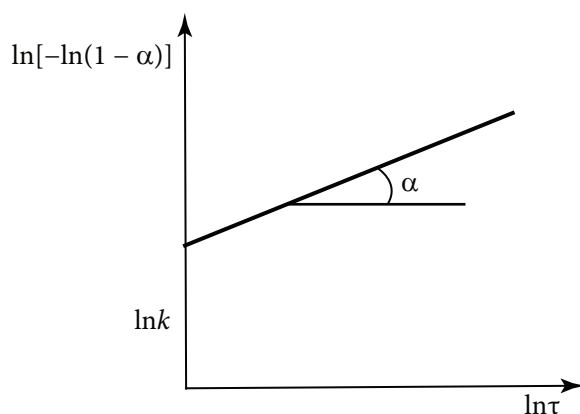


Рис. 5.26. Графическое решение уравнения Ерофеева

циального закона зародышеобразования зависимость объемной плотности зародышей от времени описывается уравнением

$$N(\tau) = N_{\Sigma} \left[ 1 - \exp(-k_{\text{зар}} \tau) \right],$$

а зависимость степени превращения от времени выражается как

$$\alpha(\tau) = \frac{N(\tau)}{N_{\Sigma}} = 1 - \exp(-k_{\text{зар}} \tau).$$

Можно сказать, что в этом случае зародышеобразование является лимитирующей стадией. Оно и определяет вид кинетического уравнения.

*Быстрое (безбарьерное) образование зародышей*

В этом случае вся поверхность исходного зерна мгновенно превращается во фронт химической реакции, который со скоростью  $w_{\text{фр}}$  начинает двигаться к центру зерна.

$$S(\tau) = N 4\pi r^2,$$

где  $r$  — текущий радиус непрореагировавшей части зародыша.

Зависимость степени превращения  $\alpha$  от величины  $r$  и времени  $\tau$  определяется выражением

$$\alpha = 1 - \frac{m}{m_0} = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{R^3}.$$

$$r = R - w_{\text{фр}} \tau.$$

$$(1 - \alpha)^{1/3} = \frac{r}{R} = \frac{R - w_{\text{фр}} \tau}{R} = 1 - \frac{w_{\text{фр}} \tau}{R}.$$

Окончательное кинетическое уравнение можно представить в форме

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{w_{\text{фр}} \tau}{R}.$$

Это так называемое уравнение сжимающейся сферы. Следует еще раз подчеркнуть, что оно получено с учетом того, что лимитирующей стадией является химическое превращение на границе раздела старой и новой фаз. Кроме того, предполагается, что радиусы всех зерен одинаковы.

## 5.12. Теории химической кинетики

### 5.12.1. Теория активных столкновений для бимолекулярной реакции

Теория активных столкновений (ТАС) основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами. Считается, что столкновения приводят к реакции, если:

- поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации;
- частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Константу скорости бимолекулярной реакции можно вычислить по уравнению Траутца — Льюиса:

$$k = PN_A z_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где  $P$  — стерический множитель, учитывающий необходимость правильной ориентации частиц в момент столкновения;  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $z_0$  — частота столкновений, вычисляемая по формуле

$$z_0 = (r_A + r_B)^2 \left\{ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{\frac{1}{2}},$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  — радиусы молекул (молекулы считаются твердыми сферами);  $M_A$ ,  $M_B$  — молярные массы газов;  $T$  — температура.

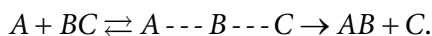
В теории активных столкновений скорость реакции считают равной числу активных соударений (можно вычислить физическими методами) и используют экспериментально определенную энергию активации. Это полуэмпирический метод теоретического расчета скоростей реакции, потому что приходится использовать экспериментально определенную энергию активации. Для многих реакций наблюдается хорошее совпадение скорости реакции, теоретически рассчитанной по ТАС, с определенной в опыте скоростью. Но в реакциях, протекающих в растворах (даже в простых мономолекулярных реакциях), между расчетными и экспериментальными величинами имеются большие расхождения. Чтобы привести теорию и эксперимент в соответствие, вводят искусственно так называемый *стерический фактор* (или *стерический множитель*, или фактор вероятности), который учитывает ориентацию молекул в пространстве в момент столкновения по отношению друг к другу. ТАС пути расчета стерического фактора не дает и не может объяснить того, что для быстрых реакций он больше единицы.

### 5.12.2. Теория активированного комплекса (теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей)

Каждый элементарный акт химического превращения протекает через переходное состояние или активированный комплекс (АК), который характеризуется частичным ослаблением отдельных связей в исходных молекулах и частичным образованием новых связей, характерных для продуктов реакции.

Основной постулат теории активированного комплекса (ТАК) говорит: между реагентами и активированным комплексом устанавливается равновесие. Константу скорости распада активированного комплекса рассчитывают методами статистической термодинамики.

Схема реакции по ТАК:



В этой теории анализируется движение ядер по поверхности потенциальной энергии системы реагирующих частиц с использованием классических или квантово-механических уравнений движения. Одномерную кривую, характеризующую путь с наименьшей энергией, по которому происходит реакция, называют *координатой реакции*. Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль этой кривой дает профиль потенциальной энергии для реакции, на котором имеется максимум. Все конфигурации ядер, соответствующие малой области вблизи этого максимума, называют *активированным комплексом или переходным состоянием*.

ТАК позволяет выразить константу скорости реакции как функцию термодинамических характеристик переходного состояния.

Скорость химической реакции — это число элементарных актов в единице объема в единицу времени:

$$w = \frac{c^\ddagger}{\tau^\ddagger},$$

где  $c^\ddagger$  — концентрация АК (число активированных комплексов, возникающих в единице объема);  $\tau^\ddagger$  — среднее время жизни АК.

Методами статистической физики найдено, что

$$\tau^\ddagger = \frac{h}{k_B T} = \frac{N_A h}{RT},$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $h$  — постоянная Планка,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с.

Отсюда скорость элементарной химической реакции равна:

$$w = \frac{k_B T}{h} c^\ddagger.$$

Рассмотрим реакцию  $A + B = \text{продукты}$ .

Раз между реагентами и активированным комплексом существует равно-

весие, то можно выразить константу химического равновесия:  $K_r^{\ddagger(c)} = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B}$ .

Судя по обозначению,  $K_r^{\ddagger(c)}$  — константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная в  $c$ -шкале. Подставим концентрацию активированного комплекса и получим

$$w = \frac{k_B T}{h} K_r^{\ddagger(c)} c_A c_B.$$

Сравнение этого уравнения с основным постулатом химической кинетики приводит к уравнению Эйринга:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_r^{\ddagger(c)}.$$

Это уравнение связывает константу скорости элементарной реакции с константой равновесия реакции образования активированного комплекса.

Рассмотрим термодинамический аспект теории. По определению, константа равновесия (в  $p$ -шкале), — это

$$K_r^{(p)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\circ}{RT}\right).$$

Запишем это выражение для реакции образования активированного комплекса:

$$K_r^{\ddagger(p)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\circ,\ddagger}}{RT}\right).$$

В последнем уравнении:  $\Delta_r g^\ddagger$  — мольная энергия Гиббса реакции образования активированного комплекса или мольная энергия Гиббса активации. Между мольной энергией Гиббса активации и мольными энтальпией и энтропией активации существует соотношение  $\Delta_r g^{\circ,\ddagger} = \Delta_r h^{\circ,\ddagger} - T \Delta_r s^{\circ,\ddagger}$ .



В уравнении Эйринга фигурирует концентрационная константа равновесия реакции образования активированного комплекса, а через термодинамические функции мы можем найти константу равновесия, выраженную в  $p$ -шкале.

$$K_r^{\neq(p)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r h^{o,\neq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r s^{o,\neq}}{R}\right).$$

В зависимости от молекулярности рассматриваемой реакции соотношение между  $K_r^{\neq(p)}$  и  $K_r^{\neq(c)}$  бывает разным. Так, для газовой мономолекулярной реакции  $A \rightleftharpoons A^\ddagger = B$  константы равновесия в  $c$ -шкале и в  $p$ -шкале совпадают, так как в стадии образования активированного комплекса число частиц не изменяется:

$$K_r^{\neq(c)} = \frac{c_{A^\ddagger}}{c_A} = \frac{p_{A^\ddagger}}{p_A} = K_r^{\neq(p)}.$$

Учитывая полученное соотношение, уравнение Эйринга для константы скорости реакции можно записать как

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r h^{o,\neq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r s^{o,\neq}}{R}\right).$$

Найдем связь между опытной энергией активации и энтальпией активации для мономолекулярной реакции. Прологарифмируем уравнение Эйринга:

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K_r^{\neq(p)}.$$

Возьмем производную по температуре и, воспользовавшись затем уравнением Аррениуса и уравнением Гиббса — Гельмгольца, получим

$$E_A^{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln T}{dT} + RT^2 \frac{d\left(-\frac{\Delta_r g^{o,\neq}}{RT}\right)}{dT} = RT + \Delta_r h^{o,\neq}.$$

Выразим в явном виде мольную энтальпию активации:

$$\Delta_r h^{o,\neq} = E_A^{\text{оп}} - RT.$$

Подставим в уравнение Эйринга полученное выражение и преобразуем его:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}} - RT}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r s^{o,\neq}}{R}\right).$$

$$k = \underbrace{\frac{k_B T}{h} e \exp\left(\frac{\Delta_r S^{0,\neq}}{R}\right)}_{k_0} \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}}}{RT}\right).$$

Сравнивая полученное соотношение с классическим уравнением Аррениуса, видим, что предэкспоненциальный множитель равен:

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e \exp\left(\frac{\Delta_r S^{0,\neq}}{R}\right).$$

Вообще говоря, уравнение Эйринга принято записывать следующим образом:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_r^{\neq(c)},$$

где  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность превращения активированного комплекса в продукты.

Сравнивая выражения для констант скоростей, полученные по теориям ТАС и ТАК для однотипных реакций, отмечаем, что стерический фактор  $P$  связан с энтропией активации. Энтропия активации вычисляется посредством статистической термодинамики, предэкспоненциальный множитель и энергия активации — по данным эксперимента.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются обратимыми реакциями первого порядка?
2. Что такое быстрые реакции и релаксационный метод?
3. Какие реакции называются параллельными?
4. Какие реакции называются последовательными?
5. Что такое квазистационарный режим и когда он возникает?
6. Какие реакции называются автокаталитическими?
7. Какие особенности имеют гетерогенные реакции?
8. Приведите кинетическое уравнение, если лимитирующей стадией гетерогенной реакции является диффузия.
9. Приведите кинетическое уравнение, если лимитирующей стадией гетерогенной реакции является адсорбция.
10. Покажите, как может меняться кинетическое уравнение при изменении концентрации веществ в гетерогенной реакции с адсорбцией реагента, являющейся лимитирующей стадией.
11. Что такое цепные реакции?
12. Приведите основные характеристики неразветвленных цепных реакций (НЦР).
13. Чем характеризуется кинетика разветвленных цепных реакций (РЦР)?

14. Объясните явление возникновения пределов воспламенения.
15. В чем главное отличие фотохимических реакций от реакций других типов?
16. Какой вид имеет кинетическое уравнение фотохимической реакции?
17. На каких законах базируется кинетика фотохимических реакций?
18. Что такое квантовый выход реакции?
19. Приведите примеры фотохимических реакций.
20. Что такое реакции Лотки?
21. Что такое «фазовый портрет»?
22. Как математически получается фазовый портрет с устойчивым узлом?
23. Как математически обосновать наличие колебаний в химической реакции?
24. Что такое бифуркация?
25. Что такое уравнения Вольтерра?
26. Какая реакция называется реакцией Белоусова — Жаботинского (БЖ)?
27. Каковы физико-химические основы реакции БЖ?
28. Имеются ли еще какие-либо реакции с периодическими колебаниями концентраций веществ?
29. Что такое топохимические реакции?
30. Каковы основные особенности топохимических реакций?
31. Как определяется скорость топохимической реакции?
32. Как будет выглядеть основной закон химической кинетики для топохимических реакций?
33. Как растут независимые полусферические зародыши новой фазы с плоской поверхности исходной фазы?
34. Как можно учесть фактор одновременности образования зародышей?
35. В чем заключается экспоненциальный закон зародышеобразования?
36. В чем заключается степенной закон зародышеобразования?
37. Какой вид имеет кинетическое уравнение в модели поверхностного зародышеобразования?
38. На чем основана теория активных столкновений?
39. Какую экспериментально определяемую величину использует теория активных столкновений (ТАС)?
40. Каково главное положение теории активированного комплекса?
41. Что такое поверхность потенциальной энергии?
42. Чем характеризуется переходное состояние?
43. Приведите уравнение Эйринга и поясните смысл всех входящих в него величин.
44. Что такое трансмиссионный коэффициент?

## 6. КАТАЛИЗ

### 6.1. Общие сведения о катализе и главные принципы каталитического действия

Обычно точную дату создания какого-либо раздела науки определить невозможно. Но в случае катализа точно известно, что в марте 1835 г. Йёнс Якоб Берцелиус в ежегодном докладе о достижениях в области физики и химии, который он делал по поручению Королевской академии, обобщил несколько внешне не похожих процессов, наблюдаемых другими учеными, под новым понятием, которое он назвал *катализ*.

Это обобщение он смог сделать, анализируя некоторые явления, когда химические процессы между не взаимодействующими друг с другом веществами становились возможными при наличии еще одного вещества, которое Берцелиус назвал катализатором.

Что это за явления:

- взаимодействие окиси углерода с кислородом на нагретой платиновой проволоке (1817 г., Х. Деви);
- разложение пероксида водорода под влиянием щелочи, оксида марганца и благородных металлов (1818 г., Л. Тенар);
- образование уксусной кислоты из винного спирта под действием металлической платины (1820 г., Э. Деви);
- образование диэтилового эфира из спирта под действием серной кислоты (1834 г., Эйльхард Мичерлих).

Самым первым научным сообщением о каталитическом процессе можно считать сообщение Дж. Пристли (1778 г.) о том, что если пары спирта пропустить через раскаленную глиняную (керамическую) трубку, то образуется вода и этилен. Причем именно кусочки керамики способствуют этому процессу.

Первый количественный эксперимент по катализу был проведен К. С. Кирхгофом в 1812 г. Константин Сигизмундович Кирхгоф известен как автор первого каталитического процесса получения сахара. Он установил, что гидролиз водной суспензии картофельного крахмала существенно ускоряется при добавлении в раствор минеральных кислот. Главное, что количество кислоты после процесса остается таким же, как и в начале процесса. Это были важные исследования, они имели не только научный, но и социальный характер. Нужно было разработать способ получения российского сахара, потому что из-за блокады, введенной Наполеоном, сахар из-за границы в Россию перестал поступать.

Итак, март 1835 г. может считаться датой начала науки о катализе.

Йёнс Берцелиус был очень известным и уважаемым химиком своего времени. То, что он объединил в единый раздел физической химии очень непохожие внешне процессы: гомогенные, гетерогенные, ферментативные, — это гениальное достижение. Берцелиус попытался объяснить суть катализа. Он ввел в научный обиход понятие о каталитической силе, которая имеется у катализатора и которая, говоря современным языком, активирует (усиливает) химическое сродство веществ, не вступающих без катализатора во взаимодействие. Теория катализа первоначально базировалась именно на положении о каталитической силе.

Практически в это же время два знаменитых химика англичанин Майкл Фарадей и швейцарец Шарль де ла Рив занимались исследованием процесса окисления водорода на металлической платине. В результате исследований Фарадей высказал мнение, что вблизи поверхности металла происходит как бы «сгущение» газов. Такое теоретическое предположение можно назвать частью физической теорией катализа: тут не рассматривается химическое взаимодействие между веществами.

А Шарль де ла Рив выдвинул гипотезу об образовании при каталитической реакции интермедиатов — промежуточных соединений веществ с катализатором. Он считал, что в рассматриваемом процессе поверхность платины сначала окисляется кислородом, а потом уже восстанавливается водородом, образуя воду.

В гомогенном катализе, где катализаторами являются активные соединения (кислоты, щелочи и т. д.), образование интермедиатов между ними и реагентами объяснимо и логично. А вот проверить гипотезу Шарля де ла Рива, а именно

экспериментально подтвердить образование промежуточных соединений на поверхности в гетерогенном катализе, удалось только в XX в.

Современное определение катализа было дано российским ученым Г. К. Боресковым.

Катализ — это инициирование или ускорение химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами и восстанавливающими свой химический состав после каждого цикла такого взаимодействия.

Особенности этого определения:

— оно включает слова «инициирование химических реакций». Это исторически сложившееся словосочетание: ученые считали, как и учил Берцелиус, что катализатор возбуждает протекание реакции, но труды В. Оствальда показали, что имеется кинетический аспект явления катализа — рост скорости реакции при катализаторе. В. Оствальду в 1909 г., в том числе и за исследование кислотного катализа, присудили Нобелевскую премию;

— определение, данное Боресковым, носит феноменологический характер, т. е. оно только описывает сами явления катализа, не затрагивая причины каталитических явлений.

Один из главных принципов катализа был сформулирован В. Оствальдом еще в 1885 г., когда он назвал катализаторами вещества, изменяющие скорость реакции, но не изменяющие энергетические характеристики реакции.

В 1981 г. терминологическая комиссия Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) почти повторила это определение: катализатор — это вещество, увеличивающее скорость реакции, но не изменяющее суммарной стандартной энергии Гиббса реакции.

Это можно подтвердить простым расчетом. Пусть, например, протекает реакция  $A + B = C + D$ .

Стандартная мольная энергия Гиббса реакция рассчитывается по формуле

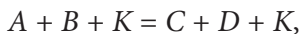
$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^\circ,$$

где  $\nu_k$  — стехиометрическое число вещества  $k$  — участника реакции (берется с минусом для исходных веществ и с плюсом для продуктов реакции);  $\Delta g_{k, \text{обр}}^\circ$  — стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества  $k$  из простых веществ.

Если катализатор в реакционную смесь не вводится, то

$$\Delta_r g^\circ = -\Delta g_{A, \text{обр}}^\circ - \Delta g_{B, \text{обр}}^\circ + \Delta g_{C, \text{обр}}^\circ + \Delta g_{D, \text{обр}}^\circ.$$

Если в системе присутствует катализатор  $K$ , то реакция будет иметь вид:



а стандартная мольная энергия Гиббса каталитической реакции  $\Delta_r g_{kt}^{\circ}$  будет равна:

$$\Delta_r g_{kt}^{\circ} = -\Delta g_{A,обр}^{\circ} - \Delta g_{B,обр}^{\circ} - \Delta g_{K,обр}^{\circ} + \Delta g_{C,обр}^{\circ} + \Delta g_{D,обр}^{\circ} + \Delta g_{K,обр}^{\circ} = \Delta_r g^{\circ}.$$

Еще одним важным принципом катализа является то, что причиной ускорения каталитической реакции является образование неустойчивых промежуточных соединений (интермедиатов) между реагентами и катализатором. Интермедиаты образуются во всех каталитических реакциях.

Третий фундаментальный принцип катализа — это снижение потенциального барьера. Каталитический и некаталитический пути какого-либо процесса обычно проходят через разную последовательность элементарных стадий. Одна из этих стадий обладает самой маленькой скоростью и определяет скорость всего процесса. Поэтому можно сказать, что ускорение химического процесса в каталитическом варианте получается из-за более низкого энергетического барьера лимитирующей стадии, чем в некаталитическом варианте реакции.

Обычно катализ делят на гомогенный, гетерогенный и ферментативный.

Иногда рассматривают такое деление: катализ кислотами, катализ металлами, катализ оксидами и т. д. Прежде чем будут рассмотрены основные кинетические закономерности каталитических процессов, отметим, что существуют и новые виды катализа. Межфазный и мембранный катализ возникли во второй половине, а бифазный катализ — в самом конце XX в.

Концентрация катализатора может быть очень незначительной, например, сернокислая медь заметно ускоряет процесс окисления  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  кислородом воздуха в водном растворе, присутствуя в растворе в количестве  $10^{-13}$  моль/л. Изменение энергии Гиббса каталитических и некаталитических реакций будет одним и тем же. В процессе каталитической реакции ускоряется процесс достижения равновесия, но получение сверхравновесных концентраций продуктов реакции не происходит. Введение в систему катализатора не изменяет положения химического равновесия и величину константы химического равновесия. Катализатор в равной степени ускоряет и прямую и обратную реакцию.

Эффект катализа проявляется в уменьшении эффективной энергии активации. Катализатор не снижает активационный барьер перехода, просто при введении катализатора открывается иной путь перехода  $A$  в  $B$ , который складывается из двух или более стадий.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. В случае гомогенного катализа и катализатор и реагенты образуют одну фазу (пример — гидролиз углеводов

в водном растворе в присутствии кислоты), в случае гетерогенного катализа — фазы катализатора и реагентов разные (окисление аммиака на поверхности платины).

Если взять за основу признак, характеризующий механизм каталитического действия, то гомогенный катализ подразделяется на:

- кислотно-основной, вызываемый кислотами и основаниями (примеры типичных кислотно-основных катализаторов:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HF}$ );
- окислительно-восстановительный, вызываемый соединениями металлов переменной валентности (примеры типичных катализаторов:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ );
- координационный, вызываемый комплексными соединениями;
- гомогенный газофазный, вызываемый такими газами, как  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ;
- ферментативный, вызываемый биологическими катализаторами — ферментами.

К каталитическим реакциям относятся самые разнообразные процессы, поэтому не существует единого механизма катализа.

## 6.2. Общие характеристики каталитических реакций

*Специфичность катализа* заключается в том, что реакции данного типа ускоряются катализаторами лишь определенного химического состава. Специфичность свойственна в той или иной мере всем катализаторам и обусловлена специфичностью химических связей, возникающих между катализатором и реагентом. В образовании химической связи с реагентами участвуют лишь определенные атомы катализатора (их называют каталитическим или активным центром). В гомогенном кислотно-основном катализе каждая молекула, например ион гидроксония, может считаться каталитическим центром. В комплексных соединениях переходных металлов в качестве активных центров может выступать «вакантное место» в координационной сфере комплексного соединения иона металла. Активные центры гетерогенных катализаторов находятся на поверхности твердого тела и представляют собой один или группу атомов, ионов кристаллической решетки.

*Активность катализатора.* Любая каталитическая реакция включает в себя как минимум две стадии:

1. Взаимодействие активного центра с молекулой реагента и образование промежуточного соединения.
2. Распад промежуточного соединения с образованием продуктов реакции и «свободного» активного центра. Последний вновь вступает во взаимодействие



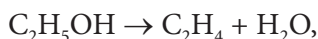
с молекулами исходных веществ. Такие циклы могут повторяться неоднократно. Число циклов, совершающихся за единицу времени на одном активном центре, называют числом оборотов катализатора. Мерой каталитической активности является число оборотов катализатора.

Для гомогенных катализаторов активность определяется скоростью реакции, разделенной на концентрацию катализатора.

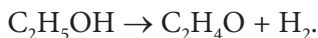
Для гетерогенных катализаторов активность характеризуется скоростью реакции, отнесенной к единице поверхности катализатора.

Активность катализатора зависит от условий проведения каталитического процесса: температуры; концентрации реагентов; давления; природы растворителя, если реакция происходит в жидкой фазе.

*Селективность* — это свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из возможных направлений. Так, в присутствии оксида алюминия при 700 К происходит увеличение скорости дегидратации этилового спирта:



а в присутствии металлической меди — скорости дегидрирования:



Селективность катализатора определяют как отношение скорости превращения реагентов в целевой продукт к сумме скоростей их превращения в целевой продукт и побочные продукты по параллельным реакциям.

Селективность зависит от условия проведения и степени завершенности реакции. Селективность — очень важное свойство катализатора, так как повышение селективности позволяет уменьшить количество побочных веществ и снизить количество отходов производства.

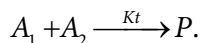
*Промотирование и отравление катализатора.* Активность и селективность можно изменить путем модификации катализатора. Например, модификация гетерогенного катализатора достигается путем введения в объем твердого тела или на его поверхность веществ, не обладающих каталитическим действием, но повышающих активность катализатора. Такие вещества называются промоторами. Введение некоторых веществ в реакционную систему, где находится катализатор, даже в очень малых количествах может привести к снижению или полному прекращению его каталитического действия. Вещества, вызывающие такой эффект, называются каталитическими ядами. Соединения мышьяка, ртути, серы являются каталитическими ядами для многих гомогенных и гетерогенных катализаторов. Некоторые вещества при низкой концентрации в катализаторе работают как промоторы, а при высокой — как яды, т. е. ингибируют (отравляют) катализатор.

### 6.3. Стадийный (раздельный) механизм гомогенной каталитической реакции

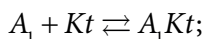
Согласно стадийному механизму катализатор ( $Kt$ ) является переносчиком атомов, атомных групп и электронов от молекулы одного реагента ( $A$ ) к молекуле другого реагента ( $B$ ). При этом в первой стадии реакции образуется промежуточное соединение и один из продуктов реакции. Эта стадия обратимая. Во второй стадии образуется конечный продукт и высвобождается катализатор.

Запишем схему каталитической реакции, протекающей по стадийному механизму.

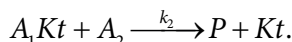
Пусть два исходных вещества вступают в каталитическую реакцию



Первая стадия соответствует уравнению



Вторая стадия — уравнению



Пример: окисление  $SO_2$  в  $SO_3$  под действием  $NO$ :

1-я стадия:  $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$ ; 2-я стадия:  $SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$ .

1. Случай, когда лимитирующей является первая стадия

Скорость всей реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии, т. е.

$$w = k_1 c_{A_1} c_{Kt}.$$

Материальный баланс по катализатору выглядит следующим образом:

$$c_{Kt} = c_{Kt,0} - c_{A_1 Kt}.$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к промежуточному соединению  $A_1 Kt$ :

$$\frac{dc_{A_1 Kt}}{d\tau} = k_1 c_{A_1} (c_{Kt,0} - c_{A_1 Kt}) - k_{-1} c_{A_1 Kt} - k_2 c_{A_1 Kt} c_{A_2} = 0.$$

Выразим концентрацию промежуточного соединения:

$$c_{A_1 Kt} = \frac{k_1 c_{A_1} c_{Kt,0}}{k_1 c_{A_1} + k_{-1} + k_2 c_{A_2}}.$$

Подставив полученное выражение в уравнение скорости, получим

$$w = \frac{k_1 c_{A_1} c_{Kt,0} (k_{-1} + k_2 c_{A_2})}{k_1 c_{A_1} + k_{-1} + k_2 c_{A_2}}.$$

Но мы рассматриваем случай, когда первая стадия лимитирующая, т.е.  $k_1 \ll k_2$ , тогда

$$w = \frac{k_1 c_{A_1} c_{Kt,0} (k_{-1} + k_2 c_{A_2})}{k_{-1} + k_2 c_{A_2}} = k_1 c_{A_1} c_{Kt,0}.$$

Вывод: реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка по одному из реагентов.

2. Случай, когда лимитирующей является вторая стадия

Скорость всей реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии, т.е.

$$w = k_2 c_{A_2} c_{A_1 Kt},$$

$$w = \frac{k_1 k_2 c_{A_1} c_{A_2} c_{Kt,0}}{k_1 c_{A_1} + k_{-1} + k_2 c_{A_2}}.$$

Но если  $k_2 \ll k_1$ , тогда

$$w = \frac{k_1 k_2 c_{A_1} c_{A_2} c_{Kt,0}}{k_1 c_{A_1} + k_{-1}} = k_{\text{эф}} c_{A_1} c_{A_2}.$$

Здесь в качестве эффективной константы скорости имеем следующую комбинацию констант:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_2 c_{Kt,0}}{k_1 c_{A_1} + k_{-1}} = \frac{K k_2 c_{Kt,0}}{K c_{A_1} + 1}.$$

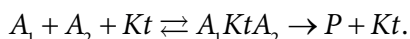
Если  $K c_{A_1} \ll 1$ , то  $k_{\text{эф}} = K k_2 c_{Kt,0}$  и  $w = K k_2 c_{Kt,0} c_{A_1} c_{A_2}$ .

Если  $K c_{A_1} \gg 1$ , то  $k_{\text{эф}} = \frac{k_2 c_{Kt,0}}{c_{A_1}}$  и  $w = k_2 c_{A_2} c_{Kt,0}$ .

### 6.4. Слитный механизм каталитической реакции

По этому механизму каталитической реакции катализатор образует промежуточное соединение с молекулами обоих реагентов, затем это соединение распадается на продукты реакции и свободный активный центр катализатора, последний вступает в новый цикл последовательных превращений.

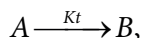
Для реакции  $A_1 + A_2 \xrightarrow{Kt} P$  это будет следующая схема:



**Пример** реакции с таким механизмом каталитического действия: гидрирование олефинов в присутствии комплексных соединений родия, иридия.

Рассмотрим простейший пример односторонней каталитической мономолекулярной реакции, протекающей по этому механизму. Предположим, что система закрытая, объем постоянный.

Для мономолекулярных реакций:



$$w = k_2 c_{AKt} = \frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_A c_{Kt,0}}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2}.$$

Если первая стадия лимитирующая, то

$$w = \frac{k_1 k_2 c_A c_{Kt,0}}{k_{-1} + k_2} = k_{эф} c_A,$$

$$k_{эф} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_{Kt,0}.$$

Если вторая стадия лимитирующая, то

$$w = \frac{k_1 k_2 c_A c_{Kt,0}}{k_1 c_A + k_{-1}} = \frac{K k_2 c_A c_{Kt,0}}{K c_A + 1}.$$

Если  $K c_A \ll 1$ , то  $w = K k_2 c_{Kt,0} c_A$ .

Если  $K c_A \gg 1$ , то и  $w = k_2 c_{Kt,0}$ .

*Порядок реакции в зависимости от концентрации реагента изменяется от первого до нулевого, что характерно для многих каталитических реакций.*

### 6.5. Взаимодействие реагентов с катализатором и принципы каталитического действия

Энергетический барьер на пути реакции обусловлен необходимостью разрыва связей в молекулах исходных веществ. Затраты энергии на разрыв связей в молекулах исходных веществ компенсируются энергией, освобождающейся при образовании новых связей. Самая большая степень компенсации наблюдается при синхронном механизме реакции. Но при протекании реакции может быть запрет по спине или орбитальной симметрии. Это можно избежать, если использовать катализатор, тогда некоторая гипотетическая некаталитическая реакция с высокой энергией активации может протекать в несколько стадий с низкими энергетическими барьерами. Рассмотрим эффекты, возникающие при образовании промежуточных соединений катализатора с реагентами, которые приводят к увеличению скорости реакции.

1. Образование промежуточного соединения может сопровождаться диссоциацией молекулы одного из реагентов на связанные с активным центром катализатора атомы, каждый из которых в последующих стадиях последовательно присоединяется к молекуле второго реагента, давая продукты реакции. Например, при адсорбции водорода на платине молекула водорода диссоциирует на атомы с образованием ковалентной связи Pt-H. При этом выделяется теплота, равная 128 кДж/моль. Энергия диссоциации молекулы водорода равна 432 кДж/моль, следовательно, энергия связи Pt-H составляет 280 кДж/моль. Конечно, присоединиться к какой-либо молекуле неопредельного соединения, например этилена, энергетически выгоднее атому водорода, адсорбированному на платине, чем атому из молекулы водорода. То есть энергия активации каталитического процесса гидрирования будет меньше. Кроме того, взаимодействие этилена с адсорбированным комплексом протекает синхронно, что приводит к дополнительному снижению энергетического барьера.

2. При связывании молекулы одного из реагентов активным центром катализатора прочность разрываемых связей в ней может существенно уменьшиться за счет перераспределения электронной плотности в образующемся комплексе. Например, за счет донорно-акцепторного взаимодействия с ионом переходного металла образуется комплекс с этиленом, причем электроны переходят с  $\pi$ -связывающей орбитали металла на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь этилена, при этом удлиняется, а следовательно, и ослабляется химическая связь C-C.

3. При образовании промежуточного соединения реагента с катализатором достигается благоприятное пространственное расположение реагирующих групп, при этом обеспечивается синхронное протекание разрыва и образование новых связей. Например, изомеризация  $\alpha$ -фенилпропилена, катализируемая

гидроксильными ионами, протекает через активированный комплекс, в котором одновременно происходит разрыв и образование трех связей.

## 6.6. Межфазный катализ

Если реагенты и катализатор находятся в одной фазе, то катализ называется гомогенным. Если они находятся в разных фазах — то катализ гетерогенный. Но в последнее время все больше и больше используется так называемый межфазный катализ. Межфазный катализ (МФК) состоит в том, что нуклеофильный реагент переносится из водного раствора в малополярную органическую среду ( $\text{CHCl}_3$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.), не смешивающуюся с водой.

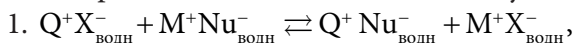
Метод межфазного катализа был внедрен в практику органического синтеза благодаря исследованиям М. Макоши, Ч. Старкса и А. Брендстрема. Рассмотрим принцип межфазного катализа, взяв в качестве примера реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения в субстрате  $\text{RZ}$  при взаимодействии с нуклеофильным реагентом  $\text{Nu}^-$ .

В системе две несмешивающиеся фазы: одна водная, другая малополярная органическая ( $\text{CHCl}_3$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.). В водной фазе растворена соль  $\text{M}^+\text{Nu}^-$  (где  $\text{M}$  — это  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$  и т. д.). В органической фазе присутствует исходное вещество  $\text{RZ}$ , которое должно реагировать с нуклеофилом  $\text{Nu}^-$ .

Соль  $\text{M}\text{Nu}$  совершенно нерастворима в органических соединениях, составляющих органическую фазу. Значит, ни самой соли, ни ионов, на которые она диссоциирует, в органической фазе нет, и никакого взаимодействия  $\text{RZ}$  и  $\text{Nu}^-$  не происходит.

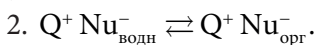
Если в систему добавить катализатор межфазного переноса, то взаимодействие  $\text{RZ}$  и  $\text{Nu}^-$  произойдет. Катализатором межфазного переноса должно быть такое соединение, в котором катион соли является липофильным, а анион — гидрофильным. Липофильный катион растворим и в водной, и в органической фазах. Примеры таких катализаторов: хлорид или бромид тетраалкиламмония  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  или тетраалкилфосфония  $\text{R}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ . Обозначим их в общем виде как  $\text{Q}^+\text{X}^-$ .

Сначала в водном растворе протекает реакция анионного обмена между солями тетраалкиламмония и исходным нуклеофильным реагентом  $\text{M}^+\text{Nu}^-$ :

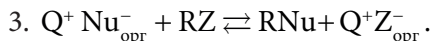


где  $\text{Q}^+ = \text{R}_4\text{N}^+$  или  $\text{R}_4\text{P}^+$ .

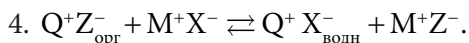
Потом соль  $\text{Q}^+\text{Nu}^-$  (с нужным нуклеофилом  $\text{Nu}^-$ ) переходит из водной фазы в органическую, чему способствуют липофильные свойства катиона  $\text{Q}^+(\text{R}_4\text{N}^+; \text{R}_4\text{P}^+)$ :



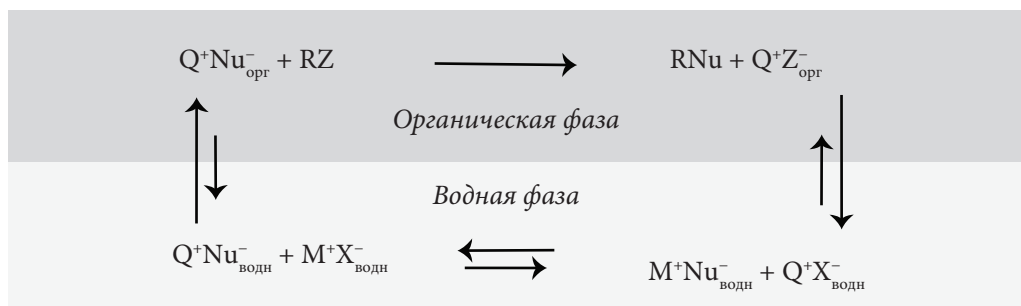
Далее в органической фазе протекает реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Следующей стадией является перенос соли  $\text{Q}^+ \text{Z}^-$  в водную фазу и ее регенерация:



Классическая схема каталитического цикла с межфазным переносом реагентов может быть представлена, согласно Ч. Старксу, следующим образом:



## 6.7. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ

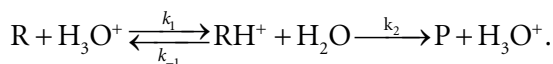
В зависимости от природы частиц-катализаторов различают следующие виды кислотно-основного катализа:

- специфический кислотный катализ;
- специфический основной катализ;
- общий кислотно-основный катализ;
- электрофильно-нуклеофильный катализ.

### 6.7.1. Специфический кислотный катализ

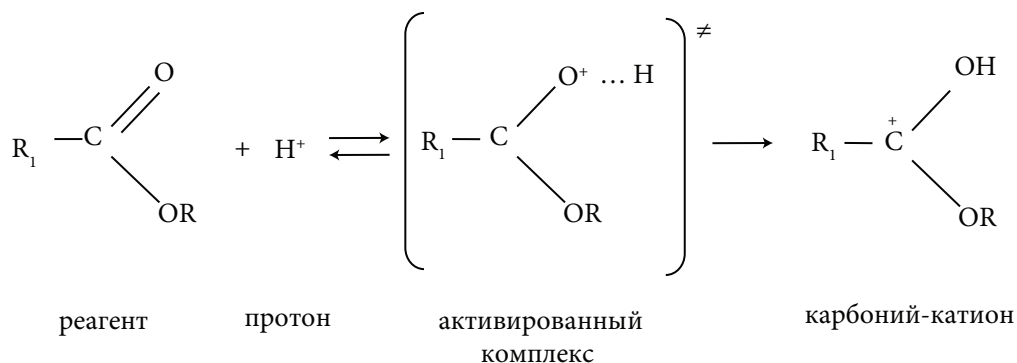
При этом виде катализа катализаторами служат ионы водорода (ионы гидроксония). Иногда говорят, что тут катализаторы кислоты Аррениуса.

Схема, характеризующая реакцию этого вида катализа:

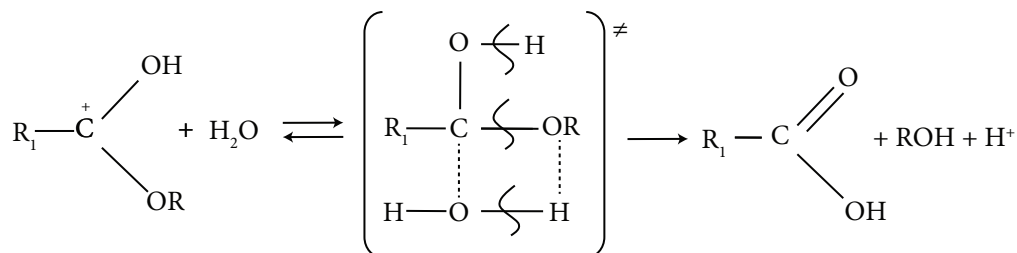


На первой стадии протон реагирует с реагентом и образуется катион  $\text{RH}^+$ . Это быстрая стадия. Вторая стадия относится к медленным. В ней образовавшийся катион  $\text{RH}^+$  отдает протон, при этом образуется продукт реакции (P). Очевидно, что эта стадия определяет скорость всего процесса.

Пр и м е р: каталитический гидролиз сложных эфиров. Катализатор — минеральные кислоты.



В начале процесса наблюдается обратимая стадия образования карбоний-катиона. Получившийся в результате этой стадии катион имеет высокую электрофильность. Следовательно, он может вступать в реакцию с водой, которая является довольно слабым нуклеофилом.

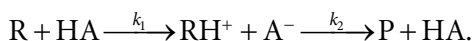


Таким образом, после прохождения этих стадий образуются спирт и органическая кислота. Что характерно, при этом, как и положено при катализе, катализатор высвобождается. Далее он снова вступает в реакцию.

Этот механизм свойственен гидролизу ацеталей, гидратации ненасыщенных альдегидов и алкенов, дегидратации третичных спиртов, инверсии сахарозы, кето-енольной изомеризации.

### 6.7.2. Общий кислотный катализ

Считается, что тут процесс катализируется кислотами Бренстеда. Это означает, что катализатор — не ион гидроксония, а вся кислота. Примерная схема каталитической реакции:



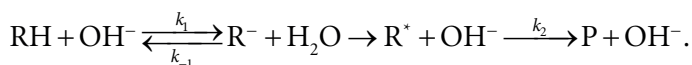


В отличие от рассмотренного ранее специфического катализа тут самая медленная стадия первая, т. е. та, в которой образуется катион  $RH^+$ . Именно эта стадия определяет (лимитирует) скорость всего процесса.

По этому механизму протекают реакции переноса протона к атому углерода (разложение эфиров диазоуксусной кислоты, гидратация 4-метокси- $\alpha$ -метилстирола), отрыва протона от атома углерода (кето-енольные переходы), присоединения к карбонильной и карбоксильной группе (образование сложных эфиров).

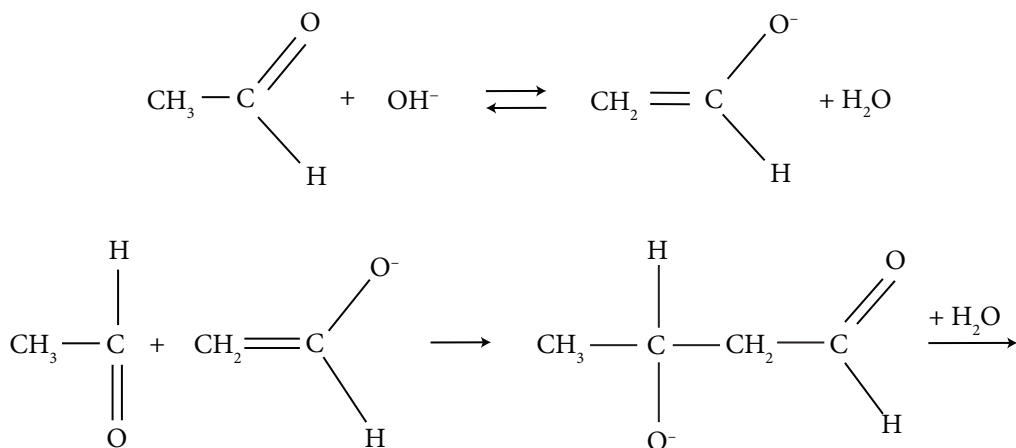
### 6.7.3. Специфический основной катализ

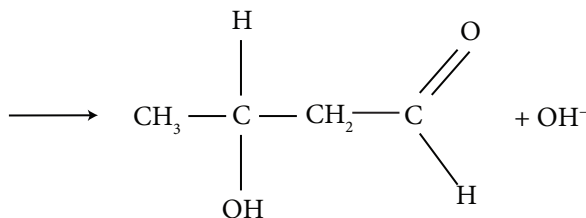
При этом виде катализа процессы катализируются ионами гидроксила. Можно сказать, что реакции катализируются основаниями Аррениуса. Интермедиатами или промежуточными соединениями при таком катализе являются анионы. Эти частицы могут образоваться или за счет присоединения основания (например,  $OH^-$ ), или за счет отрыва протона от катализатора. В общем виде схема специфического основного катализа следующая:



В таком каталитическом процессе появляется новый интермедиат  $R^*$ . Экспериментально установлено, что обычно первая стадия быстрая, а вторая медленная. Этот механизм свойственен реакциям гидролиза сложных эфиров гидратация альдегидов, адольной конденсации.

Далее в качестве примера показана схема реакции альдольной конденсации. Эта реакция катализируется ионами гидроксила.

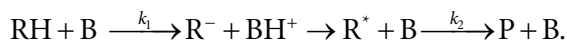




Анализ схемы показывает, что в конце реакции образуется продукт и ион гидроксид, который может далее вступать снова в реакцию.

#### 6.7.4. Общий основной катализ

Эта категория катализа (общий основной катализ) характеризуется тем, что катализаторами служат основания Бренстеда (В), а не ион гидроксид. Схема общего основного катализа следующая:



На схеме указаны константы скорости стадий. Константа, обозначенная  $k_1$ , относится к процессу образования интермедиата. Эмпирически найдено, что она обычно намного меньше, чем константа скорости второй стадии  $k_2$ . Этот механизм катализа присущ реакциям гидролиза эфиров, конденсации альдегидов, разложения нитрамида в водном растворе карбоновых кислот.

Надо отметить, что существуют и другие виды кислотно-основного катализа. Электрофильно-нуклеофильный катализ включает реакции, катализируемые акцепторами или донорами электронных пар, в том числе и кислотами Льюиса.

Кинетические закономерности разных видов кислотно-основного катализа базируются на принципе квазистационарных концентраций. Более подробно о них можно прочитать в специальной литературе.

### 6.8. Гетерогенный катализ

#### 6.8.1. Стадии гетерогенного катализа

Гетерогенными каталитическими реакциями называются такие, в которых участники реакций и катализатор находятся в разных фазах.

Гетерогенная каталитическая реакция — это сложный процесс, состоящий из следующих стадий:

1) диффузия исходных веществ из объема газовой или жидкой фазы к внешней и внутренней поверхностям катализатора;

- 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 3) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция продуктов реакции в глубь газообразной фазы;
- 5) диффузия продуктов реакции от внутренней и внешней поверхности катализатора в объем.

Скорость такого сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии — лимитирующей стадии. Обычно условия процесса выбирают такими, чтобы стадии 1 и 5 не были лимитирующими.

Рассмотрим процессы, для которых скорости адсорбции и десорбции гораздо больше, чем скорость химической реакции. Тогда можно считать, что в любой момент времени каждая частица находится в равновесии между адсорбированной и газообразной фазами, т. е. адсорбционное равновесие не нарушается химической реакцией, протекающей на поверхности катализатора. В этом сходство гетерогенного и гомогенного катализа: стадия хемосорбции в гетерогенном катализе аналогична стадии образования промежуточного соединения во втором. Различие в том, что на поверхности твердого катализатора могут существовать нескольких типов активных центров и образовываться несколько типов активированных комплексов, приводящих к получению разных продуктов реакции. В результате гетерогенные катализаторы обладают гораздо более низкой селективностью, чем катализаторы в гомогенном катализе.

### **6.8.2. Теории гетерогенного катализа**

Причины, вызывающие каталитические реакции, многообразны и не поддаются точному учету. Этим можно объяснить отсутствие единой современной теории катализа. Гетерогенный катализ — это частный случай катализа, когда реакция протекает на поверхности катализатора. Это означает, что на каталитическую активность катализатора оказывают влияние величина и свойства поверхности, ее структура, химический состав поверхностного слоя и др.

Различные теории гетерогенного катализа основаны на предположении, что каталитические реакции происходят через образование поверхностных промежуточных соединений. Каталитическую реакцию можно рассматривать как совокупность чередующихся стадий образования этих соединений и их последующего разрушения с выделением продуктов реакции.

В связи с различными взглядами на природу образования поверхностных соединений существуют три основные теории процесса гетерогенного катализа: мультиплетная, активных ансамблей и электронная.

В основе мультиплетной теории гетерогенного катализа, разработанной в 1929 г. А. А. Баландиным, лежат принципы геометрического и энергетического соответствия между поверхностью катализатора и реагирующими веществами.

Мультиплетами названы отдельные участки поверхности, состоящие из нескольких атомов или ионов и расположенные в определенном порядке. Расположение мультиплетов для проявления каталитической активности должно геометрически соответствовать расположению атомов в молекулах реагирующих веществ, а расстояние между атомами в мультиплете — длине химической связи между атомами реагирующих веществ. Мультиплеты поверхности катализатора и реагирующие молекулы образуют мультиплетный (переходный) комплекс. Например, для реакции гидрирования этилена мультиплетный комплекс образуется в результате разрыва двойной связи в молекуле этилена, образования свободной валентности двух атомов углерода и присоединения их к двум атомам никеля на поверхности катализатора. Несмотря на разную длину связи наблюдается геометрическое соответствие вследствие того, что углы ординарной связи углерод-никель составляют  $120^\circ$ .

По теории активных ансамблей (Н. И. Кобозев) каталитическая активность определяется совокупностью свободных атомов на поверхности катализатора, не входящих в кристаллическую решетку и способных к миграции. Поверхность катализатора состоит из большого числа областей миграции, разделенных между собой геометрическими и энергетическими барьерами. Каталитическим действием обладают только активные ансамбли, состоящие из определенного числа атомов внутри области миграции.

Электронная теория гетерогенного катализа объясняет каталитическую активность металлов и полупроводников наличием электронов проводимости, которые могут принимать участие в окислительно-восстановительных превращениях на поверхности катализатора. Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к образованию дырок. Свободная валентность в виде электронов и дырок в состоянии перемещаться по поверхности, способствуя возникновению связи между адсорбированными молекулами реагирующих веществ и катализатором.

В последнее время развивается квантово-химическая теория катализа, в которой к системе адсорбат — катализатор применяются приближенные квантово-химические расчеты. Предложена цепная теория катализа, согласно которой катализатор, обладая свободными валентностями, может действовать как свободный радикал, возбуждая образования цепей и участвуя в их развитии. Ее можно рассматривать как распространение электронной теории катализа на класс цепных реакций.

Обобщая материал о каталитических реакциях, следует отметить разнообразие известных типов каталитических реакций и отсутствие в настоящее время единой теории катализа.

**Вопросы для самоконтроля**

1. Какие химические процессы между не взаимодействующими друг с другом веществами явились основой учения о катализе?
2. Кто и когда провел первый количественный эксперимент по катализу?
3. Что такое, по мнению Берцелиуса, «каталитическая сила»?
4. Кем была выдвинута гипотеза о создании интермедиатов в катализе?
5. Какой основной принцип катализа выделяет В. Оствальд?
6. Современная классификация катализа.
7. Что такое «специфичность катализа»?
8. Что такое «активность катализатора» и как ее можно оценить?
9. Что называется «промотированием катализатора»?
10. Приведите схему гомогенного каталитического процесса, протекающего по стадийному механизму.
11. Какой порядок имеет кинетическое уравнение в случае, если в стадийном механизме лимитирующей является первая стадия процесса?
12. Какой порядок имеет кинетическое уравнение в случае, если в стадийном механизме лимитирующей является вторая стадия процесса?
13. В чем суть слитного механизма гомогенной каталитической реакции?
14. Расскажите о взаимодействии реагентов с катализатором и принципах каталитического действия.
15. Чем характеризуется межфазный катализ?
16. Какие виды кислотно-основного катализа существуют?
17. Приведите схему специфического кислотного катализа.
18. В чем отличие общего кислотного катализа от специфического кислотного катализа?
19. Сравните схемы специфического основного катализа и общего основного катализа.
20. Перечислите стадии гетерогенного катализа.
21. Укажите, в чем сходство и в чем различие гомогенного и гетерогенного видов катализа.
22. На чем основаны теории гетерогенного катализа?
23. Приведите основные теории гетерогенного катализа.

## 7. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 7.1. Причины изменения энтропии в неравновесных процессах

Изменение энтропии при протекании в системе какого-либо необратимого процесса будет зависеть от двух факторов:

- обмена веществом и энергией между системой и внешней средой;
- изменения энтропии внутри системы.

Принято изменение энтропии, связанное с обменом веществом и энергией с окружающей средой, обозначать нижним индексом «*e*» (от external — внешний) —  $d_e S$ , а изменение энтропии внутри системы обозначать индексом «*i*» (от internal — внутренний) —  $d_i S$ .

Для систем, рассматриваемых в химии, изменение  $d_i S$  может быть вызвано, например, протеканием химической реакции внутри системы, а изменение  $d_e S$  — подводом к системе как теплоты, так и реагентов и продуктов или их отводом.

В термодинамике неравновесных процессов постулируется, что составляющие  $d_i S$  и  $d_e S$  являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы равно их сумме:

$$dS = d_e S + d_i S.$$

Если в системе протекают только термически обратимые изменения, то  $d_i S = 0$ . При наличии необратимых изменений  $d_i S > 0$ . После того как общее

изменение энтропии представили в виде такой суммы, нужно найти явные способы выражения каждого из вкладов в этом разложении через экспериментально определяемые величины.

Р. Клаузиусом было введено также понятие «некомпенсированной теплоты» —  $dQ'$ . Это теплота, связанная с возникновением энтропии в системе вследствие протекания в ней неравновесных процессов ( $d_i S$ ). С введением этого понятия второй закон термодинамики можно выразить как

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T},$$

где  $dQ'$  — некомпенсированная теплота, которая равна нулю в равновесном процессе и больше нуля в неравновесном, т. е.  $dQ' \geq 0$ .

Справедливы также следующие соотношения:

$$d_e S = \frac{dQ}{T}; \quad d_i S = \frac{dQ'}{T}; \quad dQ' = T d_i S.$$

Любой неравновесный процесс в системе: смешение газов, самопроизвольное распрямление сжатой пружины, химическая реакция — ведет к увеличению беспорядочности молекулярного состояния системы. Количественно это выражается в росте термодинамической вероятности состояния системы и в увеличении энтропии.

## 7.2. Особенности описания неравновесных процессов

Одной из особенностей математического описания неравновесных процессов является использование в качестве параметра системы времени  $\tau$ . Так, рассматривается не просто возникновение энтропии в системе  $d_i S$ , а скорость возникновения энтропии в единицу времени  $d_i S/d\tau$ . Это отношение в разных учебниках называется по-разному, но в большинстве случаев — как производство энтропии. Очевидно, что эта величина неотрицательна. Если производство энтропии отнести к единице объема, то получим *локальное производство энтропии*:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau}.$$

Производство энтропии тоже неотрицательно, ведь  $\frac{d_i S}{d\tau} > 0$ , значит, и локальное производство энтропии  $\sigma > 0$ .

При описании необратимых процессов используют понятия термодинамических потоков. Каждый поток вызывается некоторой термодинамической силой:

- разность температур между соприкасающимися частями системы — это термодинамическая сила, вызывающая поток теплоты;
- разность концентраций между двумя частями системы есть сила, вызывающая поток вещества;
- разность химических потенциалов компонентов — это сила, вызывающая химическое превращение.

Если в общем виде буквой  $Y$  обозначить термодинамическую силу, а буквой  $I$  — термодинамический поток, то изменение энтропии в результате необратимых процессов равно:

$$d_i S = Y dI.$$

Если в системе несколько необратимых потоков, то общее изменение энтропии равно:

$$d_i S = \sum_k Y_k dI_k \geq 0.$$

Это же неравенство можно записать в таком виде:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_k Y_k \frac{dI_k}{d\tau} \geq 0.$$

Это тоже второй закон термодинамики. Его можно сформулировать так: производство энтропии каждым необратимым процессом равно произведению соответствующей термодинамической силы  $Y_k$  и потока  $dI_k / d\tau$ .

### 7.3. Функция диссипации и термодинамический поток

Известно, что работа, совершаемая системой, будет максимальной при протекании равновесного процесса. Работа, совершаемая в неравновесном процессе, всегда меньше, чем работа равновесного процесса. Разность между максимальной работой равновесного процесса и работой неравновесного процесса равна некомпенсированной теплоте:

$$dA_{\text{равн}} - dA_{\text{неравн}} = dQ'.$$

Система может участвовать в большом количестве различных взаимодействий с окружающей средой. Обозначим в общем случае через  $m$  вид взаимодей-



ствия. Это могут быть массовое, термическое, механическое, гравитационное, электромагнитное и т. д. взаимодействия. Элементарная работа, совершаемая в результате какого-либо взаимодействия системы с окружающей средой, равна произведению обобщенного потенциала  $p_m$  на приращение обобщенной координаты  $q_m$ :

$$dA_m = p_m dq_m.$$

Понятия *обобщенная координата* и *обобщенный потенциал* соответствуют каждому определенному виду взаимодействия системы с окружающей средой. Обобщенный потенциал — это такой параметр системы, по изменению которого можно сказать, будет ли взаимодействие системы с окружающей средой или нет. Например, если давление внутри системы такое же, как давление снаружи, то понятно, что механического расширения системы не будет. Если температура внутри системы такая же, как температура окружающей среды, то и термического взаимодействия системы с внешней средой тоже не будет.

Обобщенная координата — это такое свойство системы, которое переносится при взаимодействии через контрольную поверхность системы. Например, при механическом взаимодействии обобщенной координатой является объем системы. При массовом взаимодействии обобщенной координатой является масса системы (число молей), а обобщенным потенциалом — химический потенциал компонента. При термическом взаимодействии обобщенной координатой принято считать энтропию. С учетом сказанного запишем разные виды элементарных работ:

$$dA_{\text{мех}} = -pdV,$$

$$dA_{\text{терм}} = TdS,$$

$$dA_{\text{мас}} = \mu_k dn_k,$$

$$dA_{\text{хим}} = A_r d\xi_r.$$

Общая работа складывается как сумма всех видов работ:

$$dA = \sum_m p_m dq_m.$$

Записав это выражение один раз для равновесных, а другой — для неравновесных процессов, получим

$$dA_{\text{равн}} - dA_{\text{неравн}} = \sum_m p_m dq_m,$$

откуда следует

$$\sum_m \Delta p_m dq_m = dQ'.$$

Процесс превращения упорядоченной формы энергии (работы) в неупорядоченную (теплоту) называется рассеянием энергии или *диссипацией*. Некомпенсированная теплота — это мера диссипируемой энергии. Поэтому вводится еще одна характеристика неравновесного процесса.

Скорость возникновения некомпенсированной теплоты в единице объема называется *локальной функцией диссипации* (рассеяния):

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{dQ'}{d\tau} \geq 0.$$

Легко видеть, что плотность скорости возникновения энтропии и локальная функция диссипации связаны соотношением

$$\psi = T\sigma.$$

К типичным примерам потоков в неравновесной термодинамике относятся: поток газа за счет градиента плотности; поток жидкости, вызванный гидростатическим давлением; поток тепла под действием градиента температур; поток заряженных частиц в электрическом и магнитном полях и т. д.

Каждое явление переноса вызвано неодинаковостью в пространстве некоторой величины — обобщенного потенциала (при диффузии — это концентрация, при теплопередаче — это температура).

Количество какой-либо величины, проходящее в единицу времени через некоторую воображаемую поверхность, называется *потоком* этой величины.

Поток — это скалярная алгебраическая величина, знак которой определяется выбором положительного направления оси.

*Неоднородные системы* — это такие системы, где в разных частях пространства наблюдаются разные значения параметров. В таких системах возникают потоки. Изменение обобщенной координаты в единицу времени в единице объема называется *обобщенным потоком*:

$$I_i = \frac{1}{V} \frac{dq_i}{d\tau},$$

где  $q_i$  — обобщенная координата вида взаимодействия  $m$ .

Рассмотрим, что будет являться обобщенным потоком в случае химической реакции. Известно, что в качестве обобщенной координаты некоторой стехиометрической реакции выступает химическая переменная — глубина

химической реакции  $\xi$ . Следовательно, обобщенным потоком в этом случае будет плотность скорости химической реакции:

$$I_{\text{хим}} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = w_v.$$

В случае переноса электрического заряда (через раствор электролита, например) обобщенной координатой является электрический заряд  $q$ , а обобщенным потоком будет плотность тока  $i$  (поверхностная плотность потока электрического заряда):

$$I_{\text{эл}} = \frac{1}{V} \frac{dq}{d\tau} = i.$$

Обобщенные потоки вызываются *обобщенными силами*. Обобщенные силы обозначаются  $Y_i$ , внизу указан вид потока, который этой силой вызывается. Обобщенной силой в неравновесной термодинамике называется градиент обобщенного потенциала  $\Delta p_i$ , т. е.  $Y_i = \Delta p_i$ .

Градиент, как известно, является векторной величиной, характеризующей интенсивность изменения какого-либо параметра и его направление. Направление вектора совпадает с направлением максимальной интенсивности этого изменения. Принято рассматривать поверхностную плотность потока, т. е. поток на единицу площади, перпендикулярной потоку.

Обобщенной силой химической реакции является химическое сродство  $A_r$ . Из химической термодинамики известно, что химическое сродство равно:

$$A_r = - \left( \frac{d\Delta_r g}{d\xi_r} \right)_{p,T} = - \sum_k \nu_{kr} \mu_k,$$

где  $\Delta_r g$  — мольная энергия Гиббса реакции;  $\mu_k$  — химический потенциал компонента, участника реакции. Можно также считать, что обобщенной силой в случае химических реакций является  $Y_{\text{хим}} = - \sum_k \nu_{kr} \mu_k$ .

Обобщенной силой в процессе переноса электрического заряда является отрицательный градиент потенциала  $Y_{\text{эл}} = -\text{grad} \varphi$  или напряженность поля  $Y_{\text{эл}} = E$ .

Поток, вызываемый сопряженной с ним силой, — самопроизвольный поток, поток, вызываемый «чужой» силой, т. е. не сопряженной с этим потоком, — вынужденный поток (или перекрестный поток).

#### 7.4. Связь между обобщенными потоками и обобщенными силами

При малых отклонениях от равновесия, в так называемой линейной области неравновесной термодинамики, существует связь между потоками и силами. Главное уравнение линейной термодинамики неравновесных процессов — это феноменологическое уравнение Л. Онзагера.

Наблюдаемый на опыте поток  $I_i$  заведомо зависит от сопряженной с ним силы  $Y_i$ . В общем виде эта зависимость  $I_i = f(Y_i)$  неизвестна. Но если система близка к состоянию равновесия, то можно предположить правильность выражения

$$I_i = L_{ii} Y_i,$$

где  $L_{ii}$  — коэффициент пропорциональности между термодинамическим потоком и термодинамической силой, называемый прямым феноменологическим коэффициентом Онзагера. Такое уравнение постулировал Л. Онзагер в 1931 г.

Ученый пошел дальше объяснения экспериментально наблюдаемых зависимостей и предположил, что на поток действует не только та сила, которая его вызывает, но и, возможно, другие силы. По мнению Онзагера, существует линейное соотношение между потоками и действующими силами, которое можно представить как

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} Y_k,$$

причем суммирование проводится по всем неравновесным процессам.

Принято коэффициент пропорциональности между потоком и силой называть феноменологическим (кинетическим) коэффициентом:

—  $L_{ii}$  — прямой феноменологический коэффициент, т. е. коэффициент пропорциональности между потоком и силой, его вызывающей;

—  $L_{ik}$  — перекрестный феноменологический коэффициент, т. е. коэффициент пропорциональности между потоком и силой, которая, вообще говоря, вызывает другие потоки.

Например, пусть в системе образуются за счет действия трех сил три потока. Запишем, как будет зависеть поток, образуемый первой силой, от всех других сил:

$$I_1 = L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2 + L_{13} Y_3,$$

и в общем случае каждый из обобщенных потоков определяется всеми без исключения обобщенными силами:

$$I_i = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_i).$$

Это явление сопряжения необратимых процессов.

### 7.5. Феноменологический коэффициент в процессе переноса электрического тока

Найдем характеристики явления переноса электрического тока. Представим, что у нас есть металлический проводник с площадью поперечного сечения  $\Omega$ . Через него пропускается электрический ток  $I$ . Известно, что при этом за время  $d\tau$  под действием напряжения  $U$  на расстоянии  $dx$  выделится некоторое количество теплоты, и можно считать, что некомпенсированная теплота будет равна:

$$d_i Q = I U d\tau.$$

Локальная функция диссипации  $\psi_{\text{эл}}$  будет равна:

$$\psi_{\text{эл}} = \frac{1}{V} \frac{d_i Q}{d\tau} = I_{\text{эл}} Y_{\text{эл}}.$$

Подставив соответствующие выражения, получим

$$\psi_{\text{эл}} = \frac{I U d\tau}{\Omega dx d\tau} = i E,$$

где  $i$  — плотность тока, а  $E$  — напряженность поля.

Напряженность поля связана с градиентом потенциала:

$$E = -\text{grad}\phi,$$

что позволяет записать локальную диссипативную функцию следующим образом:

$$\psi_{\text{эл}} = -i \text{grad}\phi.$$

Сопоставляя полученное выражение с определительным выражением для диссипативной функции, получаем, что градиент потенциала, взятый с отрицательным знаком, в случае переноса электрического заряда является обобщенной силой, а плотность тока — обобщенным потоком, т. е.

$$Y_{\text{эл}} = -\text{grad}\phi;$$

$$I_{\text{эл}} = i.$$

В общем виде зависимость обобщенного потока от обобщенной силы имеет следующий вид:

$$I_i = L_{ii} Y_i,$$

где  $L_{ii}$  — прямой феноменологический коэффициент Онзагера.

Эмпирические законы, характеризующие явление переноса электрического тока, — это законы Ома. Если рассмотреть закон Ома в форме зависимости плотности тока от напряженности электрического поля:

$$i = \frac{1}{\rho} E,$$

то видно, что прямой феноменологический коэффициент равен величине, обратной удельному сопротивлению проводника. В случае ионных систем используется величина, обратная удельному сопротивлению. Эта величина называется удельной электропроводностью. Значит, для ионных систем (растворов электролитов или расплавов) прямой феноменологический коэффициент равен удельной электропроводности:

$$L_{эл} = \alpha.$$

## 7.6. Феноменологический коэффициент при теплопроводности

К явлениям переноса относится также теплопроводность. В курсе физической химии из-за недостатка времени этому явлению уделяется довольно мало внимания, но в плане рассмотрения неравновесных процессов анализ этого явления представляет определенный интерес. Запишем выражение, показывающее, как можно найти диссипативную функцию для теплопроводности:

$$\psi_{\text{тепл}} = \frac{1}{V} \frac{d_i Q}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{T d_i S}{d\tau} = I_{\text{тепл}} Y_{\text{тепл}}.$$

Если имеется изолированная система, в которой есть две части и каждая часть имеет свою температуру, которая равномерно распределяется, то можно утверждать, что каждая часть находится в локальном равновесии. Пусть температура первой части больше, чем температура второй части, т. е.  $T_1 > T_2$ .

В изолированной системе изменение энтропии  $d_e S$  будет равно нулю, поскольку обмена энтропией с внешней средой нет. Объем каждой части постоянен, т. е. работа не совершается. Получается, что обмен энергией в каждой части будет связан только потоком теплоты, причем увеличение количества теплоты в одной части будет однозначно связано с уменьшением количества теплоты во второй части. Поэтому будет справедливо соотношение

$$-dQ_1 = dQ_2 = dQ.$$

Каждая часть системы характеризуется температурой и энтропией, а полное изменение энтропии внутри системы будет равно:

$$d_i S = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ.$$

В этом выражении  $\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  можно заменить на  $\text{grad} \left( \frac{1}{T} \right)$ , тогда

$$\psi_{\text{тепл}} = \frac{1}{V} \frac{T d_i S}{d\tau} = \frac{dQ}{V d\tau} T \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right).$$

Явление теплопроводности удобно анализировать, используя понятие плотности теплового потока  $W$ . Если тепловой поток — это  $\frac{dQ}{d\tau}$ , то плотность теплового потока будет равна:

$$W = \frac{dQ}{V d\tau}.$$

Следовательно, теперь выражение для диссипативной функции будет иметь вид:

$$\psi_{\text{тепл}} = W T \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right).$$

Из математики известно, что  $\text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{\text{grad} T}{T^2}$ .

Окончательное выражение для диссипативной функции будет таким:

$$\psi_{\text{тепл}} = I_{\text{тепл}} Y_{\text{тепл}} = -W \frac{\text{grad} T}{T}.$$

Теперь можно определить обобщенный поток:

$$I_{\text{тепл}} = W,$$

и обобщенную силу явления теплопроводности:

$$Y_{\text{тепл}} = -\frac{\text{grad} T}{T}.$$

Для того чтобы определить прямой феноменологический коэффициент Онзагера, нужно привлечь эмпирическое уравнение теплопроводности (уравнение Фурье), согласно которому плотность теплового потока пропорциональна градиенту температуры:

$$W = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Дж/(К · м).

Отсюда видно, что прямой феноменологический коэффициент Онзагера в явлении теплопроводности равен произведению температуры на коэффициент теплопроводности  $\lambda$ :

$$L_{\text{тепл}} = T\lambda.$$

### 7.7. Феноменологический коэффициент при диффузии

Еще одним часто встречающимся и очень важным неравновесным процессом является диффузия. Рассмотрим этот процесс с точки зрения формализма неравновесных процессов и определим, чему равен прямой феноменологический коэффициент диффузии.

При записи выражения для диссипативной функции процесса диффузии, поскольку в этом процессе может участвовать  $k$  компонентов, нужно использовать сумму произведений обобщенных сил и обобщенных потоков, т. е.

$$\Psi_{\text{диф}} = I_{\text{диф}} Y_{\text{диф}} = \sum I_k Y_k.$$

С другой стороны, диссипативная функция равна произведению локального производства энтропии на абсолютную температуру.

$$\Psi_{\text{диф}} = \sigma_{\text{диф}} T.$$

При выводе соотношения, характеризующего локальное производство энтропии в процессе диффузии:

$$\sigma_{\text{диф}} = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau},$$

необходимо учесть соотношение между термодинамическими функциями, а именно то, что

$$S = - \left( \frac{dG}{dT} \right)_p.$$



Кроме того, нужно учесть, что полная энергия Гиббса связана со своим мольным значением формулой  $G_k = n_k g_k$ , а также то, что химический потенциал компонента  $k$  будет совпадать с парциальной мольной энергией Гиббса, т. е.

$$\mu_k = g_k.$$

Обобщая сказанное, можно записать уравнение для изменения энтропии за счет внутреннего процесса:

$$d_i S = -d\left(\frac{G}{T}\right) = -dn_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right).$$

Подстановка полученного равенства в выражение для локального производства энтропии приводит к формуле

$$\sigma_{\text{диф}} = \frac{dn_k}{\Omega d\tau} \left\{ -\frac{d(\mu_k/T)}{dx} \right\},$$

где  $\frac{dn_k}{\Omega d\tau} = I_k$  — обобщенный поток вещества  $k$ , равный числу молей, проходящих через единицу поверхности ( $\Omega$ ) в единицу времени.

После подстановки полученного выражения для локального производства энтропии в выражение для диссипативной функции становится ясным, что обобщенная сила процесса диффузии равна:

$$Y_k = -T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T}.$$

Учтем математические соотношения, а именно то, что

$$\operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{grad} \mu_k - \frac{\mu_k}{T^2} \operatorname{grad} T.$$

Тогда в случае процесса изотермической диффузии  $\operatorname{grad} T = 0$ , и обобщенная сила в процессе такой диффузии станет равной:

$$Y_k = -\operatorname{grad} \mu_k.$$

Чтобы определить, чему равен прямой феноменологический коэффициент Онзагера, сравним выражение

$$I_k = L_{\text{диф}} Y_k \quad \text{или} \quad \frac{dn_k}{\Omega d\tau} = L_{\text{диф}} (-\operatorname{grad} \mu_k)$$

с эмпирическим законом диффузии — законом Фика:

$$\frac{dn_k}{d\tau} = -D\Omega \text{grad } n_k,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

Между градиентом числа молей компонента  $k$ , переносимого в процессе диффузии, и градиентом химического потенциала этого компонента существует соотношение

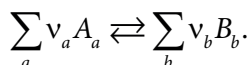
$$\text{grad } \mu_k = RT \frac{\text{grad } n_k}{n_k}.$$

Все это позволяет считать, что прямым феноменологическим коэффициентом Онзагера в процессе диффузии является выражение

$$L_{\text{диф}} = \frac{n_k}{RT} D.$$

### 7.8. Феноменологический коэффициент при химической реакции

Самым привычным для любого химика неравновесным процессом является химическая реакция. Рассмотрим, чему равен прямой феноменологический коэффициент в этом случае. Предположим, что в системе протекает одна химическая реакция  $r$ , причем она не осложнена никакими другими неравновесными процессами. Это единственный необратимый процесс в системе. Уравнение реакции в самом общем виде имеет вид:



При постоянном давлении и температуре локальная функция диссипации равна:

$$\Psi_{\text{хим}} = I_{\text{хим}} Y_{\text{хим}}.$$

Изменение обобщенной координаты в единицу времени в единице объема называется *обобщенным потоком*:

$$I_i = \frac{1}{V} \frac{dq_i}{d\tau},$$

где  $q_i$  — обобщенная координата вида взаимодействия  $m$ .

Рассмотрим, что будет являться обобщенным потоком в случае химической реакции. Известно, что в качестве обобщенной координаты некоторой стехиометрической реакции выступает химическая переменная — глубина химической реакции  $\xi$ . Следовательно, обобщенным потоком в этом случае будет плотность скорости химической реакции:

$$I_{\text{хим}} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = w_V.$$

Обобщенной силой химической реакции является химическое сродство  $A_r$ . Из химической термодинамики известно, что химическое сродство равно:

$$A_r = - \left( \frac{d\Delta_r g}{d\xi_r} \right)_{p,T} = - \sum_k \nu_{kr} \mu_k,$$

где  $\Delta_r g$  — мольная энергия Гиббса реакции;  $\mu_k$  — химический потенциал компонента, участника реакции.

Понятие химического сродства реакции  $A_r$  ввел Теофил де Донде, связав с ним некомпенсированную теплоту Клаузиуса.

$$dQ' = A_r d\xi_r \geq 0; \quad \frac{dQ'}{d\tau} = A_r \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Используя определение скорости химической реакции, получаем выражение для диссипативной функции в случае химической реакции:

$$\psi = A_r w_V = -w_V \sum_{k,r} \nu_{k,r} \mu_k.$$

Химическое сродство и плотность скорости реакции имеют одинаковые знаки: либо  $A_r > 0$ ,  $w_V > 0$ , либо  $A_r < 0$ ,  $w_V < 0$ , т. е. необходимым условием течения реакции в прямом направлении является положительное значение сродства, а в обратном направлении — отрицательное значение сродства.

Если в системе одновременно протекает несколько реакций, то для некоторых из них возможно, что сродство и скорости имеют разные знаки.

Такие реакции вносят отрицательный вклад в производство энтропии, не нарушая при этом общего соотношения:  $\sum_r A_r w_V \geq 0$ .

В случае химического превращения линейность неравновесной термодинамики наблюдается лишь для химических превращений в областях, не слишком

удаленных от равновесия. Плотность скорости обратимой химической реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$w_V = w_V^{\text{пр}} - w_V^{\text{обр}}.$$

Если рассматриваемая система является разбавленным раствором, в котором свойства близки к свойствам идеального раствора, то согласно постулату химической кинетики скорости прямой и обратной реакции равны:

$$w_V^{\text{пр}} = k^{\text{пр}} \prod (c_{\text{исх}})^{|v_a|}$$

$$w_V^{\text{обр}} = k^{\text{обр}} \prod (c_{\text{прод}})^{|v_b|}.$$

Сделаем преобразования. Выразим химическое сродство реакции из уравнения изотермы Вант-Гоффа:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = -A_r = -RT \ln K_r^c + RT \ln \frac{\prod (c_{\text{прод}})^{|v_b|}}{\prod (c_{\text{исх}})^{|v_a|}},$$

$$\text{но } K_r^c = \frac{k^{\text{пр}}}{k^{\text{обр}}}.$$

$$\text{Таким образом, } \frac{k^{\text{обр}} \prod (c_{\text{прод}})^{|v_b|}}{k^{\text{пр}} \prod (c_{\text{исх}})^{|v_a|}} = \frac{w_V^{\text{обр}}}{w_V^{\text{пр}}} = \exp \left( -\frac{A_r}{RT} \right).$$

Отсюда легко вывести зависимость между плотностью скорости и химическим сродством, или, иначе, между обобщенным потоком и обобщенной силой в химическом превращении:

$$w_V = w_V^{\text{пр}} \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{A_r}{RT} \right) \right\}.$$

Эта зависимость, вообще говоря, нелинейна, но будет линейной, если, разложив выражение в скобке в ряд Маклорена, пренебречь всеми членами, кроме первых двух:

$$1 - \exp \left( -\frac{A_r}{RT} \right) = \frac{A_r}{RT} - \left( \frac{A_r}{RT} \right)^2 \frac{1}{2!} + \dots$$

Это возможно сделать, если рассмотреть систему недалеко от равновесия, когда сродство — небольшая величина. Тогда получаем уравнение зависимости обобщенного потока в химической реакции от обобщенной силы:

$$w_V = w_V^{\text{пр}} \frac{A_r}{RT}.$$

Сравнение этого уравнения с уравнением  $I_{\text{хим}} = L_{\text{хим}} Y_{\text{хим}}$  позволяет определить феноменологический прямой коэффициент Онзагера:

$$L_{\text{хим}} = \frac{w_V^{\text{пр}}}{RT}.$$

Если на систему действует несколько сил, то обобщенные силы суммируются. Например, если система подвержена действию электрического поля и неизотермической диффузии, то обобщенная сила будет равна:

$$Y_k = - \left( \text{grad } \mu_k - \frac{\mu_k}{T} \text{grad } T + \text{grad } \varphi \right).$$

В таких случаях для установления связи между обобщенными силами и обобщенными потоками нужно учитывать теорему взаимности Онзагера.

## 7.9. Сопряжение неравновесных процессов

### 7.9.1. Перекрестные явления

При изучении неравновесных процессов было экспериментально установлено, что обобщенные потоки пропорциональны обобщенным силам:

— поток электрического заряда пропорционален градиенту электрического потенциала (закон Ома);

— поток тепла пропорционален градиенту температуры (закон Фурье);

— поток вещества пропорционален градиенту концентрации (закон Фика).

Но при дальнейшем изучении неравновесных процессов было обнаружено, что градиент одного свойства может вызывать градиент и, следовательно, поток другого свойства. Эти явления стали называть *перекрестными явлениями* (или сопряженными явлениями).

К наиболее известным сопряженным явлениям относятся термоэлектрические эффекты. Так, в эффекте Пельтье при протекании электрического тока через систему, состоящую из разнородных проводников, возможно возникновение разности температур. И наоборот, если электрохимическая цепь состав-

лена из металлов, находящихся при разных температурах, то в ней возможно возникновение электродвижущей силы (термо-ЭДС).

Первоначально эффект сопряжения электричества и теплоты был открыт в 1834 г. Ж. Пельтье. Позже это же явление исследовал Э. Х. Ленц, который провел опыт следующим образом.

Два металлических стержня из разных металлов, например из висмута и сурьмы, плотно соединялись между собой. На стыке имелось углубление, в которое помещалась капля воды. При пропускании электрического тока через такую систему в одном направлении вода кристаллизовалась в твердую фазу, а при смене направления тока эта кристаллическая фаза таяла. Таким образом, было отмечено, что в зависимости от направления тока кроме джоулева тепла происходит выделение или поглощение какого-то количества дополнительного тепла. Это тепло стало называться теплом Пельтье.

Эффект, противоположный эффекту Пельтье, называется эффектом Зеебека. Эффект Зеебека (открытый в 1821 г.) состоит в образовании электродвижущей силы (так называемой термо-ЭДС) в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников. Термо-ЭДС возникает в том случае, если в местах контактов поддерживаются разные температуры. Величина возникающей термо-ЭДС зависит от материала проводников и температур горячего и холодного контактов. В небольшом интервале температур термо-ЭДС можно считать пропорциональной разности температур.

Величина термо-ЭДС небольшая. Она составляет милливольты при разности температур в 100 °С и температуре холодного спая в 0 °С. Так, термо-ЭДС при указанных условиях на границе меди и константана равна 4,25 мВ, а на границе нихрома и никеля — 4,1 мВ.

Кроме этого известны и другие перекрестные явления. К таким явлениям относят термодиффузию. Термодиффузией (эффектом Соре) называют перенос компонентов жидких или газовых смесей под действием градиента температуры. Если разность температур поддерживается постоянной, то вследствие термодиффузии в объеме смеси возникает градиент концентрации, что вызывает и обычную диффузию.

Термодиффузионный эффект был открыт Л. Дюфуром в 1873 г. Правда, он открыл обратный диффузионный термоэффект: при взаимной диффузии водорода и воздуха, а также воздуха и диоксида углерода через пористую перегородку возникала разность температур.

Прямой термодиффузионный эффект (для газов) заключается в том, что при наличии постоянной разницы температур по обе стороны перегородки, разделяющей один и тот же газ, возникает, растет и становится постоянной

разница давлений, даже если вначале ее не было. Таким образом, разница температур приводит к градиенту концентраций. Это и есть термодиффузия.

Позднее термодиффузионный эффект был обнаружен и измерен для конденсированных систем — жидких (эффект Соре) и твердых.

Примером термодиффузии в конденсированной фазе может служить опыт с образцом сплава железа с углеродом. Этот образец вначале содержит 0,01 % углерода. Причем углерод равномерно распределен по всей длине образца. Если поместить такой образец в температурное поле, при котором на левом конце образца поддерживается постоянная температура 710 °С, а на правом — 670 °С, то концентрация углерода на левом, более горячем конце начнет расти, а на правом, более холодном — уменьшаться. Это будет происходить до тех пор, пока не установится стационарное состояние.

Эти экспериментальные результаты долгое время были непонятны. Ведь согласно первому закону Фика диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации, т. е. вещество перемещается из области, где его больше, в область, где его меньше. Однако в описанном эксперименте концентрация углерода была одинакова по всей длине железного образца. Тем не менее после помещения образца в некоторое температурное поле углерод начинал перемещаться, хотя диффузионный поток не должен, казалось бы, зависеть от разницы (градиента) температур.

Эти результаты удалось объяснить впоследствии именно наличием перекрестных феноменологических коэффициентов.

### ***7.9.2. Химическое сродство реакции***

Химикам всегда хотелось узнать природу явления, которое называется сродством реакции. Почему между некоторыми веществами реакции протекают, т. е. у этих веществ есть химическое сродство друг к другу, а между другими веществами реакции никогда не протекают? Почему некоторые реакции идут самопроизвольно, а другие возможны только при наличии энергии извне? Природа химического сродства всегда была интересна ученым. Было много попыток объяснить причины химического превращения.

В начале XIX в. Клод Бертолле предложил рассматривать химическую реакцию как подвижное равновесие, как две противоположно направленные реакции, каждая из которых имеет свое химическое сродство. Это сродство зависит от природы, температуры и массы веществ. По мере химической реакции сила сродства прямой реакции уменьшается, а сила сродства обратной реакции увеличивается. Когда силы сродства сравниваются, наступает химическое равновесие. Однако во взглядах Бертолле была неточность: он ошибочно считал, что масса влияет не только на направление реакции, но и на состав

продукта. Это противоречило открытому Прустом закону постоянства состава. Отвергая гипотезу Бертолле о влиянии массы на сродство реакции, ученые отвергли и остальные предположения Бертолле о химическом сродстве. Позже, в середине века, Марселен Бертло и Пеан де Сент-Жиль изучали реакцию этерификации этилового спирта уксусной кислотой и обратную ей реакцию гидролиза этилацетата. Данные реакции не являются быстрыми и поэтому за их протеканием удобно наблюдать, используя методы химического анализа. Эти ученые установили, что рассматриваемые реакции никогда не протекают нацело. Бертло и Сент-Жиль впервые указали на динамическую природу химического равновесия в результате выравнивания скоростей прямой и обратной стадий (а не сил сродства, как считал Бертолле). Они, а также и Н. Н. Бекетов пришли к выводам, что на скорости прямой и обратной реакций можно влиять и смещать процесс в любую сторону.

В 1864–1867 гг. норвежские химики Като Гульдберг и Петер Вааге на основании экспериментальных данных сформулировали общее для реакций в растворах и газах условие химического равновесия. Они так же, как и Бертолле, считали, что при равновесии силы сродства прямой и обратной реакции выравниваются. Но эти силы определяются не массами реагирующих веществ (как считал Бертолле), а «действующими массами», т. е. массами в единице объема.

Экспериментально полученные закономерности позже нашли объяснения с теоретической точки зрения. Этому способствовали работы Джозайи Уилларда Гиббса и Вант-Гоффа.

### **7.9.3. Энергия Гиббса — критерий химического равновесия**

Существуют ли какие-либо критерии, термодинамические функции, по значению или по знаку которых можно судить: находится ли система в состоянии равновесия или в ней протекает необратимый самопроизвольный процесс?

Очевидно, что самым общим критерием равновесия в системе является энтропия. Второй закон термодинамики гласит: энтропия изолированной системы при равновесии постоянна, т. е.  $dS_{\text{изол}} = 0$ .

Следовательно, если в рассматриваемой изолированной системе бесконечно малое изменение энтропии равно нулю, то эта система находится в состоянии равновесия. Из этого же закона следует, что в случае необратимого процесса приращение энтропии положительно, т. е. если в изолированной системе в результате протекания какого-либо процесса энтропия возрастает, это значит, что процесс протекает самопроизвольно. Если же приращение энтропии отрицательно и энтропия убывает, то в этом направлении самопроизвольный процесс в изолированной системе идти не может, а самопроизволен обратный рассматриваемому процесс.



Но этот общий критерий можно применить только в случае изолированных систем. Однако при проведении процесса в закрытых системах без химического превращения в качестве критерия равновесия и самопроизвольного протекания процесса можно использовать не только энтропию, но и другие термодинамические функции при определенном проведении эксперимента.

Используем энергию Гиббса для ответа на вопрос: находится ли система в состоянии равновесия или она совершает самопроизвольный процесс? Это важный вопрос, ведь если предполагаемый процесс согласно термодинамическому расчету самопроизволен, то он не требует дополнительных затрат энергии. А вот если он нам нужен, но самопроизвольно пройти не может, то для его осуществления необходимы дополнительные затраты энергии, и это надо бы знать заранее.

Запишем уравнение, объединяющее первый и второй законы термодинамики относительно дифференциала функции Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp - dQ'.$$

Если проводить эксперимент при постоянных давлении и температуре, то это уравнение преобразуется к виду

$$dG_{T,p} = -dQ'.$$

Но компенсированная теплота не может быть отрицательной, она равна нулю при равновесии и больше нуля в случае необратимого самопроизвольного процесса. Следовательно,

$$dQ' = -dG_{T,p} \geq 0 \quad \text{и} \quad dG_{T,p} \leq 0.$$

При определенных условиях энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $G_{T,p}$  является критерием равновесия и самопроизвольного протекания процесса. Энергия Гиббса уменьшается при необратимом процессе, ее изменение меньше нуля, т. е. отрицательно. При равновесии изменение энергии Гиббса равно нулю, а само значение энергии Гиббса минимально.

Для расчета величины энергии Гиббса существует несколько методов. Но прежде чем мы их рассмотрим, хотелось бы отметить следующее:

— если величина энергии Гиббса положительна, то это означает, что термодинамически этот процесс самопроизвольно (без внешнего подвода энергии) невозможен;

— если энергия Гиббса отрицательна, то это говорит о возможности протекания процесса, но не говорит о его скорости протекания;

— если величина энергии Гиббса положительна, то процесс может протекать, но не самопроизвольно, и для его проведения нужно затратить энергию.

Иллюстрацией последнего высказывания является процесс фотосинтеза, который идет в растениях под воздействием солнечной энергии.

Еще одним примером возможности протекания реакции с положительной величиной изменения энергии Гиббса являются сопряженные реакции.

#### 7.9.4. Вычисление энергии Гиббса

Как известно, энергия Гиббса относится к функциям состояния системы. Это означает, что ее изменение при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 всегда можно вычислить по формуле

$$\Delta G = G_2 - G_1.$$

Из анализа фундаментального уравнения Гиббса, записанного относительно энергии Гиббса для закрытой системы без химического превращения:

$$dG = Vdp - SdT,$$

следует, что справедливы следующие соотношения:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V,$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S.$$

Функция состояния энергия Гиббса  $G$  наиболее чувствительна к изменению тех параметров системы, которые легче всего контролировать на практике, а именно давления и температуры. Если система закрытая и в ней не идет химического превращения, а протекает обратимый процесс, то полный дифференциал энергии Гиббса равен:

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Рассмотрим, как энергия Гиббса зависит от температуры и давления. При постоянной температуре из фундаментального уравнения Гиббса получаем

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V > 0; \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0.$$

Первое из этих соотношений показывает, что объем является мерой возрастания энергии Гиббса при изотермическом повышении давления. Раз первая производная этой функции положительна, то функция  $G = f(P)$  при  $T = \text{const}$

является возрастающей. Раз вторая производная этой функции отрицательна, то можно сделать вывод, что кривая зависимости обращена выпуклостью вверх.

$$dG = Vdp \quad (T = \text{const}).$$

Интегрирование проводим при постоянной температуре  $T$  в диапазоне давлений от  $p_1$  до  $p_2$ .

$$G_{p_2, T} - G_{p_1, T} = \int_{p_1}^{p_2} V dp.$$

Для простоты записи, понимая, что энергия Гиббса не имеет абсолютного значения, а выражается через ее изменение в процессе, будем записывать символ энергии Гиббса в процессах в закрытых системах без оператора  $\Delta$ .

Для жидкой и для твердой фаз изменение объема при изменении давления незначительно, поэтому объем конденсированной фазы при изменении давления можно считать постоянной величиной и вынести его за знак интеграла. Тогда  $G_{p_2, T} - G_{p_1, T} = V(p_2 - p_1)$ . При обычных условиях величина произведения объема на разность давлений  $V(p_2 - p_1)$  довольно мала. Можно считать, что энергии Гиббса твердой и жидкой фаз мало зависят от давления и эта зависимость линейна (рис. 7.1, линия 1).

Мольные объемы газов значительны, поэтому энергия Гиббса сильно зависит от давления. Кроме того, объем газа также заметно меняется с давлением, поэтому его нельзя рассматривать как постоянную величину в уравнении.

Для идеального газа вида  $k$  объем можно выразить по уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$V = \frac{n_k RT}{p}.$$

Подставив выражение объема в уравнение для расчета энергии Гиббса, получим

$$dG = n_k RT \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя полученное уравнение по давлению от  $p_1$  до  $p_2$ , получим

$$G_{p_2, T} - G_{p_1, T} = n_k RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

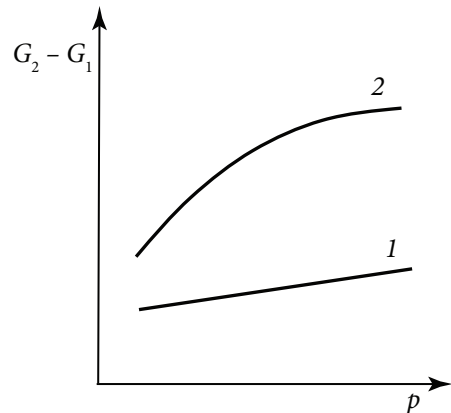


Рис. 7.1. Зависимость изотермического изменения энергии Гиббса от давления: 1 — конденсированные фазы; 2 — газ

Для того чтобы рассчитать изменение энергии Гиббса системы при изобарическом изменении температуры, воспользуемся уравнением

$$\left( \frac{\partial G(T)}{\partial T} \right)_p = -S(T),$$

при интегрировании которого по температуре при постоянном давлении  $p_1$  получаем

$$G_{p_1, T_2} - G_{p_1, T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT.$$

Возьмем производную от этого выражения по температуре при постоянном давлении:

$$\left( \frac{\partial G_{p_1, T_2}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_{p_1, T_1}}{\partial T} \right)_p = - \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial S(T)}{\partial T} \right)_p dT.$$

Учитывая, что  $\left( \frac{\partial G_{p_1, T_1}}{\partial T} \right)_{p_2} = -S_{p_1, T_1}$ , а  $\left( \frac{\partial S(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p(T)}{T}$ , получим, что

$$\left( \frac{\partial G_{p_1, T_2}}{\partial T} \right)_p = -S_{p_1, T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT.$$

Если проинтегрировать это уравнение по температуре в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , то получим

$$G_{p_1, T_2} - G_{p_1, T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \left( -S_{p_1, T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \right) dT.$$

Общий вид зависимости энергии Гиббса при изобарном изменении температуры приведен на рис. 7.2.

Если при постоянном давлении изменять температуру, например, нагревать систему, то энергия Гиббса системы уменьшается, причем мерой ее убыли является энтропия системы:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S < 0; \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p < 0.$$

Кривая зависимости энергии Гиббса от температуры при постоянном давлении тоже обращена выпуклостью вверх, так как вторая производная этой функции отрицательна.

Анализируя выражения первых производных энергии Гиббса по естественным переменным, получим общую формулу для расчета энергии Гиббса как функции температуры и давления  $G = G(P, T)$ .

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

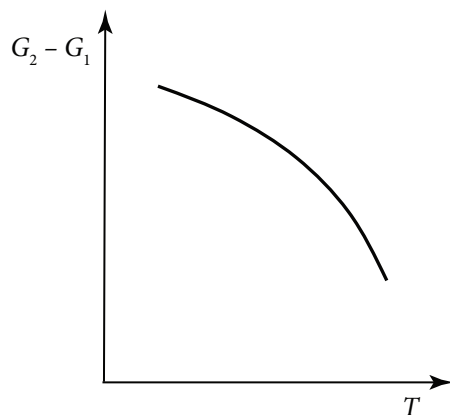


Рис. 7.2. Зависимость изменения энергии Гиббса при изобарном изменении температуры

Используя свойство энергии Гиббса как функции состояния, а именно независимость ее изменения от пути, по которому это изменение происходит, вычисление изменения энергии Гиббса при одновременном изменении и температуры и давления проводим по формуле

$$G_{p_2, T_2} - G_{p_1, T_1} = S_{p_1, T_1} (T_2 - T_1) - \int_{T_1}^{T_2} dT \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} V dp.$$

Между полными и мольными значениями теплоемкостей существует соотношение

$$C_p(T) = n c_p(T).$$

Мольную изобарную теплоемкость обычно представляют в виде температурных рядов:

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где в общем виде приведены коэффициенты температурного ряда —  $c$  и  $c'$ . Известно, что они одновременно не используются. Для органических соединений используется коэффициент  $c$ , а для неорганических соединений — коэффициент  $c'$ .

### 7.9.5. Методы расчета изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции

Выражение для расчета изменения любого экстенсивного свойства  $E$  за счет протекания химической реакции имеет следующий вид:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^o,$$

где  $\Delta_r e^o$  — стандартное мольное свойство  $E$  реакции.

Это может быть, например:

- стандартная мольная энтропия реакции  $\Delta_r s^o$ ;
- стандартная мольная энтальпия реакции  $\Delta_r h^o$ ;
- стандартная мольная энергия Гиббса реакции  $\Delta_r g^o$ .

Для расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции формула будет такой:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k g_k^o = \Delta_r g^o.$$

При вычислениях по этой формуле возникают сложности. Энергия Гиббса (как и энтальпия) относится к таким величинам, у которых нельзя найти абсолютного значения, и величина стандартной мольной энергии Гиббса вещества  $k(g_k^o)$  неизвестна и не может быть определена.

Эту проблему решают, учитывая закон Гесса, для вычисления энергии Гиббса определенной реакции используют линейную комбинацию других реакций, которые в сумме дают исследуемую и энергии Гиббса которых известны.

При составлении линейной комбинации для расчета энергии Гиббса (а также и энтальпии реакции) условились за начало отсчета брать химические элементы в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С. Например, углерод нужно рассматривать в виде графита, бром — в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова, для которых в качестве базисного вещества приняты белые модификации (белый фосфор —  $P_4$  и белое олово —  $\beta$ -олово), которые более доступны. Такая совокупность простых веществ образует *базис* для проведения термодинамических расчетов, и каждое простое вещество можно назвать *базисным веществом*. Для базисных веществ в любых стандартных состояниях принимают

$$\Delta g_{k,обр}^o = 0 \quad \text{и} \quad \Delta h_{k,обр}^o = 0.$$

Основой линейной комбинации служат *реакции образования химических соединений из простых веществ*, записанные относительно единственного продукта с единичным стехиометрическим коэффициентом.

Такие реакции характеризуются экспериментально определенными или вычисленными значениями стандартных мольных свойств образования вещества  $\Delta e_{k, \text{обр}}^\circ$ . Эти величины ( $\Delta g_{k, \text{обр}}^\circ, \Delta h_{k, \text{обр}}^\circ$ ) приводятся в справочной литературе. Именно линейная комбинация реакций образования веществ — участников реакции из базовых веществ и позволяет рассчитать стандартное мольное изменение энергии Гиббса любой реакции по формуле

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}}^\circ,$$

где  $\Delta g_{k, \text{обр}}^\circ$  — стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества  $k$ .

Стандартную мольную энергию Гиббса реакции при 298 К можно найти по формуле

$$\Delta_r g_{298}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta g_{k, \text{обр}, 298}^\circ.$$

Для расчета  $\Delta_r g^\circ$  при другой, отличной от 298 К температуре  $T$  можно использовать соотношение

$$\Delta_r g_T^\circ = \Delta_r h_T^\circ - T \Delta_r s_T^\circ.$$

При этом значения  $\Delta_r s_T^\circ$  и  $\Delta_r h_T^\circ$  должны быть известны.

Имеются и другие способы расчета  $\Delta_r g^\circ$ .

Известно, что частная производная энергии Гиббса по температуре в условиях постоянства давления равна отрицательной энтропии, т. е. если записать это в символах, характеризующих реакцию, получим

$$\left( \frac{\partial \Delta_r g^\circ}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r s^\circ.$$

Интегрирование уравнения в температурных пределах от 298 К до некоторой температуры  $T$  приводит к уравнению вида

$$\Delta_r g_T^\circ - \Delta_r g_{298}^\circ = - \int_{298}^T \Delta_r s^\circ dT,$$

где стоящая под знаком интеграла стандартная мольная энтропия реакции зависит от температуры. Подстановка уравнения зависимости мольной энтро-

пии реакции от температуры в последнее уравнение приводит к следующему выражению:

$$\Delta_r g_T^o = \Delta_r g_{298}^o - \int_{298}^T \left[ \Delta_r s_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\sum_k v_k \Delta_r c_p^o(T)}{T} dT \right] dT.$$

Теперь осталось подставить уравнение температурной зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции. В результате получается довольно громоздкое уравнение, которое можно в дальнейшем преобразовать путем объединения числовых слагаемых, включающих температуру в определенной степени в коэффициенты  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$ :

$$\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_0; \quad \frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1;$$

$$\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2; \quad \frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2}.$$

Тогда полученное после интегрирования уравнение приобретает вид:

$$\Delta_r g_T^o = \Delta_r h_{298}^o - T \Delta_r s_{298}^o - T \left[ \Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2} \right].$$

Коэффициенты  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$  можно рассчитать для любой температуры. Этот метод расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции называется методом Темкина — Шварцмана.

Для точного определения, возможен или невозможен какой-либо химический процесс в определенных условиях эксперимента, необходимо использовать уравнение изотермы Вант-Гоффа. Уравнение изотермы химической реакции или уравнение изотермы Вант-Гоффа имеет вид:

$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^a}_{\Delta_r g^o} + RT \ln \prod_k \left( \frac{a_k}{[a]} \right)^{v_k},$$

где  $A_r$  — химическое сродство реакции  $r$ ;  $[a]$  — размерность активности.

Во втором слагаемом справа под знаком логарифма находится произведение так называемых «произвольных» активностей, т. е. активностей в любой момент времени, только не в момент равновесия. Это могут быть, например, начальные активности  $a_k$ , парциальные давления  $p_k$ , мольные доли  $N_k$  и т. д. Для газовой реакции, если газы близки к идеальным, уравнение изотермы будет иметь вид:



$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^p}_{\Delta_r g^x} + RT \ln \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k}.$$

Для реакции в растворе, который близок по свойствам к идеальному совершенному раствору, уравнение изотермы примет вид:

$$-A_r = \Delta_r g = \underbrace{-RT \ln K_r^N}_{\Delta_r g^o} + RT \ln \prod_k (N_k)^{v_k}.$$

Как видно из уравнений, величина химического сродства в одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различной и зависит от исходных парциальных давлений или концентраций веществ. Для того чтобы иметь возможность сравнивать химическое сродство различных веществ, было введено понятие стандартного химического сродства.

С помощью уравнения изотермы реакции определяют возможность или невозможность реакции при данных условиях. Самопроизвольный процесс при постоянных давлении и температуре сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, следовательно, для того чтобы реакция имела место, величина мольного изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции  $\Delta_r g$  должна быть отрицательна.

### **7.9.6. Примеры вычислений, позволяющих определить наиболее вероятную реакцию**

Из уравнений изотермы реакции можно оценить, какая из рассматриваемых реакций будет наиболее вероятна при определенных условиях. Для точного вывода необходимо располагать данными о величине константы равновесия и о значениях активностей в данный момент, т. е. учитывать и первое и второе слагаемое в уравнении изотермы реакции. Но если данные о значениях активностей неизвестны, то можно сделать приближенный вывод по первому слагаемому уравнения изотермы. Чем более отрицательно значение стандартной мольной энергии Гиббса какой-либо реакции, тем она более вероятна по сравнению с другими, рассматриваемыми при этих условиях.

Например, известно, что в системе, содержащей пропан, возможно протекание реакций пиролиза:  $C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$  и  $C_3H_8 \rightleftharpoons H_2 + C_3H_6$ .

Какая из этих двух реакций будет протекать с большей вероятностью при 1000 К и 1 атм?

Для того чтобы определить, какая из двух реакция наиболее вероятна при 1000 К и 1 атм, необходимо вычислить величину стандартной мольной энергии

Гиббса каждой реакции. Та реакция, у которой эта величина будет более отрицательна, и будет наиболее вероятной в данных условиях.

Стандартные мольные энергии Гиббса реакций рассчитываем по методу Темкина — Шварцмана. Получаем для первой реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_1 g^\circ &= \Delta_1 h_{298}^\circ - 1000 \Delta_1 s_{298}^\circ - 1000 [\Delta_1 a M_0 + \Delta_1 b M_1 + \Delta_1 c M_2] = \\ &= 81300 - 1000 \cdot 135,81 - 1000 \cdot [23,92 \cdot 0,5088 + (-0,07408) \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + \\ &+ 39,15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1310 \cdot 10^6] = -53565 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

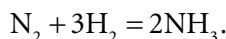
Для второй реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_2 g^\circ &= \Delta_2 h_{298}^\circ - 1000 \Delta_2 s_{298}^\circ - 1000 [\Delta_2 a M_0 + \Delta_2 b M_1 + \Delta_2 c M_2 + \Delta_2 c' M_{-2}] = \\ &= 124260 - 1000 \cdot 127,55 - 1000 \cdot [37,70 \cdot 0,5088 + (-0,07911) \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + \\ &+ 46,88 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1310 \cdot 10^6 + 0,5 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}] = -9269 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Сравнивая значения стандартных мольных энергий Гиббса реакций, делаем вывод о том, наиболее вероятной в данных условиях является реакция 1.

Этот вывод мы сделали по приближенному расчету, вычислив только величины стандартных мольных изменений энергии Гиббса за счет протекания реакций. Рассмотрим пример более точного расчета, который обычно проводят по уравнению изотермы Вант-Гоффа. Определим, в какую сторону будет протекать самопроизвольно обратимая реакция образования аммиака, наблюдаемая при парциальных давлениях азота, водорода и аммиака, равных 0,1; 0,1 и 8 атм соответственно при 298 К.

Стехиометрическое уравнение предполагаемой реакции имеет вид



Уравнение изотермы для этой реакции можно записать как

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = \Delta_r g^x + RT \ln \prod_k \left( \frac{p_k}{[p]} \right)^{v_k} = \Delta_r g^x + RT \ln \frac{(p_{\text{NH}_3})^2 [p]^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3}.$$

Стандартную мольную энергию Гиббса реакции найдем по формуле

$$\Delta_r g^x = \sum v_k \Delta g_{k,\text{обр}}^\circ.$$

Из справочных данных имеем:

$$\Delta g_{\text{N}_2,\text{обр}}^\circ = 0, \quad \Delta g_{\text{H}_2,\text{обр}}^\circ = 0, \quad \Delta g_{\text{NH}_3,\text{обр}}^\circ = -16,48 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, стандартная мольная энергия Гиббса прямой реакции равна:

$$\Delta_r g^x = (-1) \cdot 0 + (-3) \cdot 0 + 2 \cdot (-16,48) = -32,96 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение энергии Гиббса за счет протекания ожидаемой реакции с учетом вклада, вносимого парциальными давлениями компонентов смеси в данном опыте, будет равно:

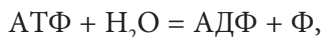
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{p,T} = -32960 + RT \ln \frac{8^2 [p]^2}{0,1 \cdot 0,1^3} = -32960 + 33123 = 163 \text{ Дж/моль} > 0.$$

Это позволяет сделать вывод о том, что при таких парциальных давлениях газов самопроизвольным будет процесс, обратный синтезу аммиака.

### **7.9.7. Протекание реакции с положительным значением энергии Гиббса. Сопряженные реакции**

Возникает вопрос: возможно ли протекание реакции при положительном значении энергии Гиббса (или отрицательном сродстве) реакции? Ответ на этот вопрос: возможно, только не самопроизвольно. Для проведения такого процесса необходимо затрачивать энергию. Иногда одна реакция с положительным значением энергии Гиббса реакции может протекать за счет сопряжения с другой реакцией, в которой значение энергии Гиббса отрицательно.

Например, известно, что стандартная мольная энергия Гиббса реакции синтеза сахарозы: глюкоза + фруктоза = сахароза +  $\text{H}_2\text{O}$ , равна 1,2 кДж/моль (величина рассчитана при температуре человеческого организма). Получается, что эта реакция невозможна термодинамически. Но оказывается, что данная реакция сопряжена с реакцией гидролиза аденозинтрифосфата:

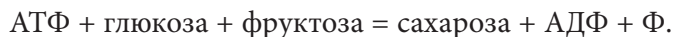


где АДФ — аденозиндифосфат, а Ф — фосфорная кислота. Для этой реакции стандартное мольное изменение энергии Гиббса равно  $-2,9 \text{ кДж/моль}$ .

Сопряжение этих двух реакций получается в связи с образованием промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата (глюкозо-1-Ф), причем если записать процесс по стадиям, то получим



Суммарный процесс будет характеризоваться величиной мольной энергии Гиббса, равной  $-1,7 \text{ кДж/моль}$ , и может быть записан следующим образом:



Конечно, нужно иметь в виду, что процесс протекает с достаточной скоростью под действием ферментов — биологических катализаторов. Но такое сопряжение наблюдается во многих биологических процессах. Причем в живых организмах получаемая при окислении глюкозы энергия словно запасается впрок в различных соединениях, чаще всего в эфирах фосфорной кислоты: АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфатах и др., при гидролизе эфирных связей эта энергия может выделяться. Так, например, при гидролизе 1,3-дифосфоглицериновой кислоты изменение мольной энергии Гиббса будет равно  $-3,8$  кДж/моль.

Большое количество химических реакций осуществляется за счет образования активных промежуточных частиц. Если при условиях опытов (температура, давление) скорость образования этих частиц мала (т. е. концентрация активных частиц мала), то скорость всей реакции тоже будет небольшой. Если увеличить концентрацию активных частиц, то и скорость реакции будет больше. Количество активных частиц может быть увеличено разными способами: например, проведением какой-то другой реакции, дающей такие же активные частицы; действием на систему света, или ионизирующей радиации, или электрического разряда и т. п.

В химии нередки случаи, когда протекание одной реакции индуцирует (вызывает) протекание в этой же системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой.

Две реакции, одна из которых может протекать с заметным выходом лишь в условиях, когда идет другая реакция (одна реакция индуцирует протекание другой), называются сопряженными.

Подобное взаимно обусловленное химическое взаимодействие называется химической индукцией. Очевидно, что сопряженными могут быть только сложные реакции. Элементарная (простая) реакция не может быть индуцирована другой реакцией. Это вытекает из положения о независимости протекания элементарных реакций, согласно которому константа скорости простой реакции не зависит от того, протекают ли одновременно в этой системе другие химические процессы.

Механизм химической индукции заключается в участии одних и тех же промежуточных веществ — активных частиц в каждой из двух сопряженных реакций. Одна из реакций порождает такие частицы в количестве, достаточном для квазистационарного течения обеих реакций.

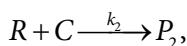
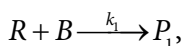
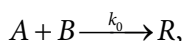
Химической индукцией называется явление, характеризующееся тем, что химическая реакция (1), у которой химическое сродство  $A_1 \gg 0$ , инициирует протекание химической реакции (2), у которой химическое сродство отрицательно,  $A_2 < 0$ , или мало.

Вещество  $A$  в отсутствие вещества  $B$  не реагирует с веществом  $C$ . Вещество  $A$  — актор.

Вещество  $B$ , реагирующее с актором и вызывающее индуцирующую реакцию  $A$  и  $C$ , называется индуктором.

Вещество  $C$ , взаимодействие которого с веществом  $A$  возможно только посредством химической индукции, называется акцептором.

В простейшем случае схема сопряженных реакций может быть записана следующим образом:



где  $A$  — актор;  $B$  — индуктор;  $R$  — активное промежуточное соединение;  $C$  — акцептор;  $P_1$  и  $P_2$  — продукты превращения индуктора и акцептора.

Дифференциальное уравнение для кинетики накопления активного промежуточного соединения  $R$  имеет вид:

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_0 c_A c_B - k_1 c_R c_B - k_2 c_R c_C.$$

Полагая концентрацию активного промежуточного соединения стационарной, выразим ее через концентрации стабильных исходных веществ:

$$c_R = \frac{k_0 c_A c_B}{k_1 c_B + k_2 c_C}.$$

Запишем дифференциальные уравнения для расходования исходных веществ  $C$  и  $B$ :

$$\frac{dc_C}{d\tau} = -k_2 c_R c_C;$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -k_0 c_A c_B - k_1 c_R c_B.$$

Преобразуем далее эти два уравнения, поделив первое на второе:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 c_C}{\frac{k_0 c_A c_B}{c_R} + k_1 c_B}.$$

Подстановка в последнее соотношение выражения для концентрации промежуточного соединения приводит к уравнению вида

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 c_C}{2k_1 c_B + k_2 c_C}.$$

Отсюда интегрированием можно получить уравнение

$$c_B = \frac{c_C}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} + \left( c_{B,0} - \frac{c_{C,0}}{1 - \frac{2k_1}{k_2}} \right) \left( c_{C,0} \right)^{\frac{2k_1}{k_2}} \left( c_C \right)^{\frac{2k_1}{k_2}}.$$

Величина  $\frac{dc_C}{dc_B}$  показывает, какое количество молекул акцептора расходуется на одну молекулу индуктора. Эта величина называется фактором индукции. Фактор индукции:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \Phi.$$

В простейшей схеме фактор индукции всегда меньше единицы и стремится к единице при увеличении отношения концентраций акцептора и индуктора:

$$\frac{dc_C}{dc_B} = \frac{k_2 \frac{c_C}{c_B}}{2k_1 + k_2 \frac{c_C}{c_B}}.$$

В более сложных случаях фактор индукции может оказаться больше единицы. Сопряженные реакции делятся на три вида:

1. Реакции, в которых индуктор убывает, т. е. процесс является затухающим, его скорость уменьшается. В этом случае фактор индукции больше нуля. Индуктор расходуется в определенном стехиометрическом соотношении: при увеличении отношения концентраций акцептора к индуктору фактор индукции стремится к пределу.

2. Реакции, в которых происходит регенерация индуктора или промежуточного вещества. При этом большее количество акцептора прореагирует и величина фактора индукции возрастает. В предельном случае, когда промежуточный продукт регенерируется нацело, знаменатель будет равен нулю, а фактор индукции станет равным бесконечности. Такие процессы называются стационарными. Им соответствуют каталитические процессы и стационарные

неразветвленные цепные реакции. Тут сопряжение переходит в катализ и фактор индукции стремится к бесконечности.

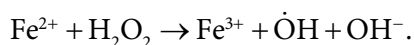
3. Реакции, в которых количество индуктора по ходу реакции возрастает или возникает новый индуктор (явление самоиндукции, характеризующееся начальным самоускорением). Этому процессу соответствуют разветвленные цепные процессы. Здесь концентрация индуктора увеличивается и фактор индукции будет меньше нуля.

### 7.9.8. Примеры сопряженных реакций

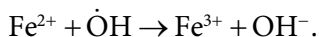
**Пример 1.** Окисление бензола перекисью водорода (пероксидом водорода) непосредственно в водном растворе невозможно и никогда не наблюдается. Однако при добавлении в раствор какой-либо соли двухвалентного железа бензол окисляется пероксидом до фенола  $C_6H_5OH$  и бифенила  $C_{12}H_{10}$ .

Общими активными частицами в этом примере являются радикалы  $\dot{OH}$ , образующиеся при действии пероксида водорода на ионы двухвалентного железа. Сопряженными реакциями являются реакции окисления бензола и окисления двухвалентного железа  $Fe^{2+}$ , обе реакции идут с участием радикалов  $\dot{OH}$ . Приведем полную схему механизма взаимодействия.

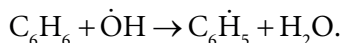
При реакции пероксида водорода с ионами трехвалентного железа образуются свободные радикалы  $\dot{OH}$ :



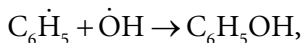
Эти радикалы могут реагировать и с ионами двухвалентного железа:



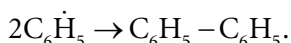
В присутствии бензола они, кроме того, могут реагировать с молекулой бензола, отрывая от нее атом водорода:



Получившаяся активная частица  $C_6H_5\dot{H}$  может вступить во взаимодействие с частицей  $\dot{OH}$ , образуя фенол:



либо может реагировать с такой же частицей, образуя дифенил:



Явление индукции обусловлено тем, что обе реакции — окисление бензола и окисление двухвалентного железа — идут через общие активные промежуточные частицы — свободные радикалы  $\dot{OH}$ .

Пример 2. Реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот.

Кислота  $\text{HBrO}_3$  непосредственно окисляет сернистую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , но не окисляет  $\text{HAsO}_2$ . Если подействовать бромноватой кислотой на смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то окисляться будет и та и другая кислота.

Рассмотрим, что происходит в системе при действии бромноватой кислоты на смесь сернистой и мышьяковистой кислот.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при протекании каждой реакции или стандартное сродство реакции, которое связано с изменением энергии Гиббса формулой

$$-A_r = \Delta_r g.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса за счет протекания реакции воспользуемся еще одним способом: методом ЭДС (электродвижущей силы). Ведь известно, что изменение стандартной мольной энергии Гиббса итоговой реакции в гальваническом элементе равно:

$$\Delta_r g^\circ = -zFE^\circ,$$

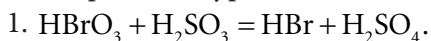
где  $z$  — число электронов, участвующих в итоговой реакции;  $F$  — число Фарадея;  $E^\circ$  — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Стандартную ЭДС находят по формуле

$$E^\circ = \varepsilon_{\text{red}}^\circ - \varepsilon_{\text{ox}}^\circ,$$

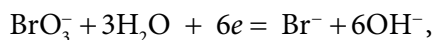
где  $\varepsilon_{\text{red}}^\circ$  — стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления;  $\varepsilon_{\text{ox}}^\circ$  — стандартный электродный потенциал полуреакции окисления. Располагая данными о значениях стандартных электродных потенциалов реакций, можно вычислить и изменение энергии Гиббса за счет протекания данной реакции, и сродство химической реакции.

Реакция окисления сернистой кислоты бромноватистой имеет следующее стехиометрическое уравнение:



Будем считать ее суммарной в гипотетическом гальваническом элементе, в котором на электродах протекают следующие полуреакции:

— полуреакция восстановления аниона бромноватистой кислоты:

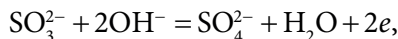


стандартный электродный потенциал этой полуреакции

$$\varepsilon_{\text{BrO}_3^-, \text{Br}^-}^\circ = 0,619 \text{ В};$$



— полуреакция окисления аниона сернистой кислоты:



стандартный электродный потенциал

$$\varepsilon_{\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}}^\circ = -0,93 \text{ В.}$$

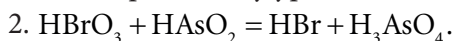
Расчет величины стандартной энергии Гиббса итоговой реакции приводит к следующему результату:

$$\Delta g_1^\circ = -zFE^\circ = -6 \cdot 96500(0,619 + 0,93) = -891,7 \text{ кДж/моль.}$$

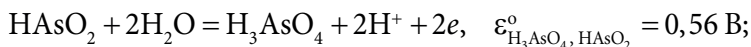
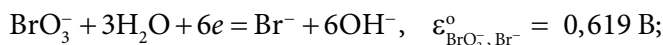
Получаем очень большую отрицательную величину энергии Гиббса реакции или большую положительную величину химического сродства реакции:

$$A_1^\circ \gg 0.$$

Дальнейший расчет будем проводить через стандартное сродство реакции. Вычислим, чему равно сродство той реакции, которая самопроизвольно не протекает, а именно окисление бромноватой кислотой мышьяковистой кислоты по стехиометрическому уравнению:



Полуреакции:

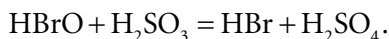
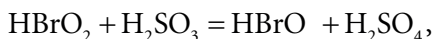
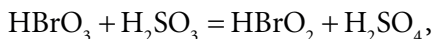


$$A_2^\circ = zFE^\circ = 6 \cdot 96500(0,619 - 0,56) = 34,2 \text{ кДж/моль.}$$

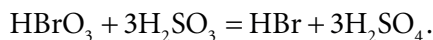
Стандартное химическое сродство второй реакции  $A_2^\circ$  положительно, но при этом довольно мало. Очевидно, поэтому реакция окисления мышьяковистой кислоты практически не идет или идет с такой маленькой скоростью, что ее протекание незаметно.

Почему же в присутствии всех трех кислот ( $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HAsO}_2$ ) наблюдается протекание и первой и второй реакции?

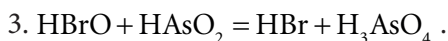
Для ответа на этот вопрос нужно рассмотреть процесс окисления сернистой кислоты по стадиям:



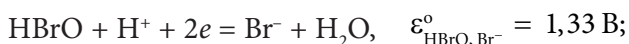
Суммарная реакция:



Образующиеся в результате сложной химической реакции промежуточные вещества  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}_2$  обладают настолько высокой реакционной способностью, что могут окислять мышьяковистую кислоту до мышьяковой. Покажем это, рассчитав стандартное сродство реакции с участием одного из промежуточных веществ  $\text{HBrO}$ :



Рассмотрим полуреакции:



$$A_3^\circ = zFE^\circ = 2 \cdot 96500(1,33 - 0,56) = 148,6 \text{ кДж/моль}.$$

Полученное значение стандартного химического сродства больше, чем то, которое было бы при окислении мышьяковистой кислоты без учета активных частиц  $A_3^\circ > A_2^\circ$ , и этого сродства оказывается достаточно для протекания реакции окисления мышьяковистой кислоты.

Определения актора, индуктора и акцептора можно дать по-другому:

— *актор* — молекула или вещество, которое участвует в обеих сопряженных реакциях;

— *индуктор* — вещество, которое взаимодействует с актором и раскрывает его исключительную реакционную способность;

— *акцептор* — вещество, которое взаимодействует с активным промежуточным веществом и превращается в конечный продукт.

В рассмотренном примере  $\text{HBrO}_3$  — актор,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — индуктор,  $\text{HAsO}_2$  — акцептор.

Сопряженные реакции являются примером, иллюстрирующим принцип действия неравенства Теофила де Донде.

Изменение некомпенсированной теплоты во времени или величина скорости изменения возникновения энтропии определяется выражением

$$\frac{dQ'}{d\tau} = A_r^\circ \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0;$$

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_r^\circ}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Величина  $\frac{d_i S}{d\tau}$  называется производством энтропии, а  $\frac{d\xi_r}{d\tau}$  — это скорость

реакции  $r$ . Когда в системе происходит не одна реакция, а несколько, связанных одним или несколькими общими реагентами, то это выражение принимает вид:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \sum_r \frac{A_r^{\text{ст}}}{T} \frac{d\xi_r}{d\tau} \geq 0.$$

Например, пусть будет две реакции:

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A_1^{\text{ст}}}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} + \frac{A_2^{\text{ст}}}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \geq 0.$$

Для того чтобы выполнялось это неравенство, совсем не обязательно, чтобы каждое из слагаемых имело положительный знак.

Причем возможно, что  $\frac{A_1^{\circ}}{T} \frac{d\xi_1}{d\tau} \gg 0$ , а  $\frac{A_2^{\circ}}{T} \frac{d\xi_2}{d\tau} \approx 0$  или  $< 0$ .

И уменьшение энтропии в одной реакции компенсируется увеличением энтропии в другой.

Возможно взаимное сопряжение, при котором обе реакции ускоряются, и отрицательное сопряжение, при котором сопряженные реакции тормозят друг друга.

### 7.9.9. Энергетическое сопряжение

Суть этого сопряжения состоит в том, что возможная с точки зрения энтропийного критерия реакция сопрягается с реакцией термодинамически невозможной и дает для нее энергию.

Для осуществления энергетического сопряжения необходимы два условия:

1) свободная энергия, даваемая термодинамически возможной реакцией, должна превышать энергию, потребляемую термодинамически невозможной реакцией, т. е. должен быть некоторый избыток энергии с учетом вероятных потерь при ее передаче;

2) обе сопрягаемые реакции должны иметь общий компонент.

Энергетическое сопряжение в биосистемах — это выдающееся изобретение природы. Оно осуществляется обычно при участии структурных элементов клетки.

Источником энергии для организмов, живущих на Земле, является энергия солнечного света, преобразуемая растениями и бактериями в процессе фотосинтеза в химическую энергию органических соединений. В организме

животных и человека эта энергия в процессе клеточного окисления превращается в тепловую и другие формы легко утилизируемой химической энергии, запасаемой в высокоэнергетических соединениях, главным образом в АТФ.

В основе биоэнергетики организмов лежат законы термодинамики, одинаковые для живых и неживых систем. В соответствии с ее законами живой организм представляет собой открытую стационарную неравновесную систему, обменивающуюся с окружающей средой веществом и энергией, постоянство параметров которой обеспечивается непрерывным поступлением энергии из окружающей среды в количестве, компенсирующем внутренние расходы организма.

В основе биоэнергетических процессов лежит принцип энергетического сопряжения, в соответствии с которым молекулярные превращения, приводящие к возрастанию свободной энергии (неправильный с точки зрения термодинамики процесс), — например, синтез белков из аминокислот, гликогена из глюкозы, жиров из жирных кислот и глицерина за счет энергии АТФ — находятся в динамическом равновесии с процессами, происходящими со значительным уменьшением энергии (правильные с точки зрения термодинамики) — гликолиз и окисление органических веществ кислородом, гидролиз АТФ с образованием АДФ и фосфата.

Примером биоэнергетического сопряжения могут служить окисление глюкозы в процессе тканевого дыхания и синтез АТФ, идущий против градиента электрохимического потенциала (с его увеличением, т. е. как бы в неправильном направлении с точки зрения термодинамики), за счет энергии, освобождающейся при окислении глюкозы (окислительное фосфорилирование). Этот процесс осуществляется за счет энергии переноса электронов по дыхательной или фотосинтетической цепи. То есть синтез богатых энергией молекул АТФ (фосфорилирование АДФ) — это пример энергетического сопряжения в биосистемах.

### Вопросы для самоконтроля

1. Чем вызывается изменение энтропии в неравновесных процессах?
2. Каковы особенности описания неравновесных процессов?
3. Что такое функция диссипации?
4. Что называется термодинамическим потоком?
5. Есть ли связь между обобщенными потоками и обобщенными силами?
6. Чему равен феноменологический коэффициент в неравновесном процессе — переносе электрического тока?
7. Чему равен прямой феноменологический коэффициент при теплопроводности?
8. Чему равен прямой феноменологический коэффициент при диффузии?

9. Чему равен прямой феноменологический коэффициент при химической реакции?
10. Что такое перекрестные явления?
11. Что такое химическое сродство реакции?
12. Существуют ли какие-либо критерии химического равновесия?
13. Как можно вычислить энергию Гиббса какого-либо процесса?
14. Какие существуют методы расчета изменения энергии Гиббса при протекании химической реакции?
15. Приведите примеры вычислений, позволяющих определить наиболее вероятную химическую реакцию.
16. Возможно ли протекание реакции с положительным значением энергии Гиббса?
17. Что такое сопряженные реакции?
18. Что такое фактор индукции?
19. Какие бывают сопряженные реакции?
20. Приведите примеры сопряженных реакций.
21. Какой механизм наблюдается при энергетическом сопряжении?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пригожин И. Р., Дефей Р. Химическая термодинамика : пер. с англ. 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 533 с.
2. Степановских Е. И. Электроды гальванических элементов // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. 2017. 19 мая. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13600> (дата обращения: 11.06.2019).
3. Степановских Е. И., Брусницына Л. А. Электрохимическая термодинамика // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. 2016. 8 нояб. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13544> (дата обращения: 11.06.2019).
4. Степановских Е. И., Брусницына Л. А. Химические равновесия в ионных системах // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. 2017. 22 февр. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13588> (дата обращения: 11.06.2019).

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ РЕСУРСОВ

*Бажин Н. М.* Термодинамика для химиков : учеб. пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — Москва : Химия : КолосС, 2004. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-3917-1.

*Брусницына Л. А.* Неравновесные явления в сложных химических процессах. ЭОР УрФУ, № 13409 / Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2015. — 23 нояб. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13409> (дата обращения: 11.06.2019).

*Брусницына Л. А.* Неравновесные явления в сложных химических процессах. ЭОР УрФУ, № 13763 / Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2018. — 13 дек. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13763> (дата обращения: 11.06.2019).

*Булатов Н. К.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н. К. Булатов, А. Б. Лундин. — Москва : Химия, 1984. — 336 с.

*Горшков В. И.* Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 407 с. — ISBN 978-5-00101-539-0.

*Еремин В. В.* Основы физической химии : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. Теория / В. В. Еремин [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с. — ISBN 978-5-9963-0535-3(41).

*Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. — Москва : Академия, 2003. — 464 с. — ISBN 978-5-7695-1596-1.

*Краснов К. С.* Физическая химия : учеб. пособие для вузов. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов. — 3-е изд., испр. — Москва : Высшая школа, 2001. — 512 с. — ISBN 978-5-06-004025-9.

Кудряшева Н. С. Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — Москва : Юрайт, 2012. — 340 с. — Серия : Бакалавр. Базовый курс. — ISBN 978-5-9916-1293-7.

Пригожин И. Р. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Р. Пригожин, Д. Кондепуди. — Москва : Мир, 2002. — 461 с. — ISBN 978-5-03-003538-9.

Пригожин И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефей ; пер. с англ. — 2-е изд. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 533 с. — ISBN 978-5-9963-0201-7.

Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2003. — 240 с. — ISBN 978-5-8194-0071-2.

Степановских Е. И. Межчастичные взаимодействия в ионных системах. ЭОР УрФУ № 13589 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2017. — 2 марта. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13589> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Неравновесные явления в сложных химических процессах. ЭОР УрФУ № 13737 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2018. — 10 нояб. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13737> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Электроды гальванических элементов. ЭОР УрФУ № 13600 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2017. — 19 мая. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13600> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Химические равновесия в ионных системах. ЭОР УрФУ № 13588 / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2017. — 22 февр. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13588> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Химическая термодинамика в вопросах и ответах : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева. — Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. — 204 с. — ISBN 978-5-4430-0061-9.

Степановских Е. И. Электрохимическая термодинамика. ЭОР УрФУ № 13544 / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — 2016. — 8 нояб. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13544> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Экспериментальные исследования физико-химических закономерностей. ЭОР УрФУ № 13639 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ре-



---

сурсов : сайт. — 2017. — 19 дек. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13639> (дата обращения: 11.06.2019).

*Стромберг А. Г.* Физическая химия : учебник для хим. специальностей вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; [под ред. А. Г. Стромберга]. — Москва : Высшая школа, 2006. — 527 с. — ISBN 978-5-06-006161-1.

*Эткинс П.* Физическая химия. В 3 ч. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. Де Паула ; пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова. — Москва : Мир, 2007. — 494 с. — ISBN 978-5-03-003786-1.

*Учебное издание*

Серия «Учебник УрФУ»

Степановских Елена Ивановна  
Брусницына Людмила Александровна

# НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Учебник

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *Н. В. Чапаева*  
Корректор *Н. В. Чапаева*  
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 03.03.2020 г. Формат 70 × 100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 21,29.  
Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 150 экз. Заказ 5

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28  
E-mail: [rio.marina.ovechkina@mail.ru](mailto:rio.marina.ovechkina@mail.ru)

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



